



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107583661 B

(45)授权公告日 2020.01.17

(21)申请号 201610537120.4

(22)申请日 2016.07.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107583661 A

(43)申请公布日 2018.01.16

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72)发明人 杨明辉 熊锋强 万里鹏 李悦

焦雨桐

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

C01B 13/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 102947247 A,2013.02.27,

CN 102995053 A,2013.03.27,

Daixi Chen 等.Partial nitrogen loss in SrTaO₂N and LaTiO₂N oxynitride perovskites.《Solid State Sciences》.2015,第54卷

审查员 侯淼

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂及其制备和应用

(57)摘要

以La₂TiO₅作为单一前驱体,在高温氨气氛下进行热氨解氮化,制备吸收带边为600nm左右的无EPR和UV-Vis-NIR光谱可探测的缺陷的LaTiO₂N半导体,惰性气氛退火处理,得到缺陷浓度可调变的LaTiO₂N,提高LaTiO₂N光催化活性。或者以La₂Ti₂O₇作为单一前驱体,在高温氨气氛下进行热氨解氮化,制备具有缺陷的LaTiO₂N半导体,惰性气氛退火处理进一步增加缺陷浓度,提高LaTiO₂N光催化活性。本方法中,La₂TiO₅作为前驱体能够有效抑制高温氮化过程中Ti的还原,抑制低价Ti缺陷或杂相的形成,为缺陷浓度调控提供全范围基础;采用简单的惰性气氛退火处理形成阴离子空位缺陷,通过改变退火参数方便地调变缺陷浓度,实现光催化活性优化。

1. 一种钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂的制备方法,其特征在于:采用 La_2TiO_5 或者 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 作为前驱体,进行高温氮化,之后进行降温,经处理得到钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体,惰性气氛退火活化得到钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体;

惰性气氛退火活化温度为 $550-950^\circ\text{C}$;升温速率为 $1-1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$;保温时间为 $1-1440$ 分钟;降温速率为 $1-1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

2. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:惰性气氛退火活化所用惰性气体为 N_2 或 Ar 。

3. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:惰性气氛退火活化温度为 $675-750^\circ\text{C}$;升温速率为 $2-20^\circ\text{C}/\text{分钟}$;所述保温时间为 $15-120$ 分钟;降温速率为 $5-50^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

4. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

惰性气氛退火活化温度为 $700-725^\circ\text{C}$;升温速率为 $5-10^\circ\text{C}/\text{分钟}$;所述保温时间为 $15-60$ 分钟;降温速率为 $5-50^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

5. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述高温氮化具体为升温至一定温度,保温一定时间进行氮化;氮化温度为 $750-1050^\circ\text{C}$;升温速率为 $1-1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$;所述保温时间为 $0.5-72$ 小时;降温速率为 $1-1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$,降至 $25-100^\circ\text{C}$ 后取出。

6. 按照权利要求5所述的制备方法,其特征在于:

氮化温度为 $850-1000^\circ\text{C}$;升温速率为 $5-10^\circ\text{C}/\text{分钟}$;所述保温时间为 $5-30$ 小时;降温速率为 $5-50^\circ\text{C}/\text{分钟}$,降温至 $25-100^\circ\text{C}$ 后取出。

7. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:氮化后所述处理的方法是稀酸洗涤后,抽滤水洗,烘干。

8. 按照权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所用稀酸包括硫酸、盐酸、硝酸或醋酸中的一种或两种以上,稀酸的浓度为 $0.001-1\text{ mol/L}$ 。

9. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:反应装置为密封的水平管式炉或竖直管式炉,一端进气,另一端出气;高温氮化采用流动的氨气氛;氨气的流量为 $0.01-5$ 标准升每分钟每克前驱体。

10. 按照权利要求9所述的制备方法,其特征在于:氨气的流量是 $0.1-1.5$ 标准升每分钟每克前驱体。

11. 一种权利要求1-10任一所述方法制备得到的钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂。

12. 一种权利要求11所述的钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂于光催化产氧反应中的应用。

13. 按照权利要求12所述的应用,其特征在于: AgNO_3 作为电子受体, H_2O 作为空穴受体, La_2O_3 作为pH缓冲剂,与钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂一起分散于 H_2O 中,光照氧化 H_2O 产生氧气,同时 AgNO_3 被还原生成银。

钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] LaTiO_2N 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2.1eV,吸收边达到600nm,具有较宽范围可见光响应(J.Phys.Chem.A 2002,106,6750-6753)。 LaTiO_2N 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 H_2 等化学反应(J.Phys.Chem.B 2003,107,791-797;J.Am.Chem.Soc., 2012,134,8348-8351;Chem.Sci., 2013,4,1120-1124;Nano Energy, 2015,12,775-784)。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] 传统制备 LaTiO_2N 半导体光催化剂方法采用 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 或者La-Ti比为1:1的La源和Ti源(如 La_2O_3 和 Ti_2O_5)作为前驱体,在高温 NH_3 气氛中进行氮化,由于高温且在 NH_3 气氛下 Ti^{4+} 有被还原的倾向,形成一定量的缺陷(反映在UV-Vis光谱上,在波长超吸收带边位置缺陷导致的吸收背底明显)。近期文献(Cryst.Growth Des.2015,15,333-339)报到采用 La_2TiO_5 作为前驱体,与 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相比,氨热解制备所得 LaTiO_2N 半导体缺陷吸收减少。但是所得 LaTiO_2N 并没有光催化产氧活性报道。申请者的实验结果显示,采用 La_2TiO_5 作为前驱体制备的 LaTiO_2N ,与传统方法采用 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为前驱体制备的相比,光催化氧化水产氧活性下降1个数量级以上。本发明提出采用惰性气氛退火的方法使得以 La_2TiO_5 为前驱体制备 LaTiO_2N 形成阴离子空位缺陷,实现缺陷浓度的可调,得到优化的光催化活性,其光催化产氧活性好于传统方法以 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为前驱体制备的 LaTiO_2N 。没有检索到关于此种 LaTiO_2N 光催化剂制备方法的文献报道或专利。

发明内容

[0004] 针对 La_2TiO_5 作为前驱体制备 LaTiO_2N 的催化氧化水产氧的活性较低的问题,本发明提供一种以 La_2TiO_5 作为前驱体得到半导体催化剂的方法,其中包括活化步骤,使以 La_2TiO_5 作为前驱体氮化后,再经过惰性气氛退火活化得到的半导体催化剂催化氧化水产氧的效果显著,能够与以 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为前驱体得到的 LaTiO_2N 催化剂效果相同或更高,通过改变退火参数方便地调变缺陷浓度,实现光催化活性优化。此外, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为前驱体氮化后,再经过惰性气氛退火处理,也可以提高光催化氧化水产氧活性。

[0005] 本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂的制备方法:采用 La_2TiO_5 或者 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 作为前驱体,进行高温氮化,之后进行降温,经处理得到钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体,惰性气氛退火活化得到钛矿型镧钛氮氧化物半导体。

[0007] 惰性气氛退火活化所用惰性气体为 N_2 或Ar。

[0008] 惰性气氛退火活化温度为550-950℃;升温速率为1-1000℃/分钟;所述保温时间为1-1440分钟;降温速率为1-1000℃/分钟;

[0009] 优选条件为：惰性气氛退火活化温度为675-750℃；升温速率为2-20℃/分钟；所述保温时间为15-120分钟；降温速率为5-50℃/分钟；

[0010] 最佳条件为：惰性气氛退火活化温度为700-725℃；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。

[0011] 所述高温氮化具体为升温至一定温度，保温一定时间进行氮化；氮化温度为750-1050℃；升温速率为1-1000℃/分钟；所述保温时间为0.5-72小时；降温速率为1-1000℃/分钟，降至25~100℃后取出；

[0012] 优选条件为：氮化温度为850-1000℃；升温速率为5-10℃/分钟；所述保温时间为5-30小时；降温速率为5-50℃/分钟，降温至25~100℃后取出。

[0013] 氮化后所述处理的方法是稀酸洗涤后，抽滤水洗，烘干。（产物降温后以稀酸洗涤，直到溶解 La_2O_3 ，抽滤水洗，烘干后制备得到 LaTiO_2N 。）

[0014] 所用稀酸包括硫酸、盐酸、硝酸或醋酸中的一种或两种以上，稀酸的浓度为0.001-1mol/L。

[0015] 反应装置为密封的水平管式炉或竖式管式炉，一端进气，另一端出气；高温氮化采用流动的氨气气氛；氨气的流量为0.01-5标准升每分钟每克前驱体，优选流量是0.1-1.5标准升每分钟每克前驱体。

[0016] 本发明提供一种上述方法制备得到的钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂。

[0017] 本发明还提供一种所述钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂于光催化产氧反应中的应用。

[0018] 按照所述应用： AgNO_3 作为电子受体， H_2O 作为空穴受体， La_2O_3 作为pH缓冲剂，与钙钛矿型镧钛氮氧化物半导体光催化剂一起分散于 H_2O 中，光照氧化 H_2O 产生氧气，同时 AgNO_3 被还原生成银。

[0019] 本发明的优点和有益效果为：

[0020] 本发明采用 La_2TiO_5 作为单一前驱体，在高温氨气氛下进行热氨解氮化，制备吸收带边为600nm左右的无EPR和UV-Vis-NIR光谱可探测的缺陷的 LaTiO_2N 半导体，惰性气氛退火处理，得到缺陷浓度可调变的 LaTiO_2N ，优化 LaTiO_2N 光催化活性。或者以 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 作为单一前驱体，在高温氨气氛下进行热氨解氮化，制备具有缺陷的 LaTiO_2N 半导体，惰性气氛退火处理进一步增加缺陷浓度，提高 LaTiO_2N 光催化活性。本方法中， La_2TiO_5 作为前驱体能够有效抑制高温氮化过程中Ti的还原，抑制低价Ti缺陷或杂相的形成，为缺陷浓度调控提供全范围基础；采用简单的惰性气氛退火处理形成阴离子空位缺陷，通过改变退火参数方便地调变缺陷浓度，实现光催化活性优化。

附图说明

[0021] 图1是实施例1-6以 La_2TiO_5 为前驱体，975℃热氨解、再用稀硫酸溶解 La_2O_3 ，制备的 LaTiO_2N 以及Ar气氛分别不同温度热处理后的XRD图。

[0022] 图2是实施例1-6以 La_2TiO_5 为前驱体，975℃热氨解、再用稀硫酸溶解 La_2O_3 ，制备的 LaTiO_2N 以及Ar气氛分别不同温度热处理后，与 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为前驱体制备的 LaTiO_2N 对比的紫外可见近红外漫反射光谱图。

[0023] 图3是实施例1和实施例4以 La_2TiO_5 为前驱体，975℃热氨解、再用稀硫酸溶解

La₂O₃, 制备的LaTiO₂N以及Ar气氛713℃热处理后, 与La₂Ti₂O₇为前驱体制备的LaTiO₂N对比的电子顺磁共振波谱图。

[0024] 图4是实施例1和实施例4以La₂TiO₅为前驱体, 975℃热氨解、再用稀硫酸溶解La₂O₃, 制备的LaTiO₂N (a) 以及Ar气氛713℃热处理后 (b) 扫描电镜图。

具体实施方式

[0025] 为了进一步说明本发明, 列举以下实施实例。

[0026] 实施例1

[0027] La₂TiO₅盛于刚玉舟, 密封于水平管式炉, 排出空气后, 通入NH₃, 保持NH₃流速1.25标准升每分钟每克前驱体, 以5℃/分钟速率升温至975℃, 保持15小时, 自然降温至60℃取出。产物以0.01mol/L硫酸洗涤, 抽滤水洗, 烘干得LaTiO₂N。

[0028] 作为比较, 以La₂Ti₂O₇为原料同上述操作制备LaTiO₂N。

[0029] 实施例2

[0030] 以La₂TiO₅为前驱体制备的LaTiO₂N (见实施例1) 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℃/分钟速率升温至675℃, 保持60分钟, 自然降温至50℃取出。

[0031] 实施例3

[0032] 同实施例2, Ar气氛热处理温度改为700℃。

[0033] 实施例4

[0034] 同实施例2, Ar气氛热处理温度改为713℃。

[0035] 实施例5

[0036] 同实施例2, Ar气氛热处理温度改为725℃。

[0037] 实施例6

[0038] 同实施例2, Ar气氛热处理温度改为750℃。

[0039] 实施例7

[0040] 以La₂Ti₂O₇为前驱体制备的LaTiO₂N (见实施例1) 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℃/分钟速率升温至713℃, 保持60分钟, 自然降温至50℃取出。

[0041] 实施例8

[0042] 同实施例2, Ar改为N₂。

[0043] 实施例9

[0044] 同实施例4, Ar改为N₂。

[0045] 实施例10

[0046] La₂TiO₅铺在刚玉砂上, 密封于竖直管式炉, 排出空气后, 通入NH₃, 保持NH₃流速2标准升每分钟每克前驱体, 以10℃/分钟速率升温至950℃, 保持30小时, 以5℃/分钟速率降至100℃取出。产物以0.001mol/L盐酸洗涤, 抽滤水洗, 烘干得LaTiO₂N。LaTiO₂N铺在刚玉砂上, 密封于竖直管式炉, 排出空气, Ar置换3次, 通Ar, 以1℃/分钟速率升温至550℃, 保持120分钟, 以1℃/分钟速率降至100℃取出。

[0047] 实施例11

[0048] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速0.05标准升每分钟每克前驱体,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 900°C ,保持72小时,以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。产物以 0.1mol/L 盐酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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 725°C ,保持60分钟,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。

[0049] 实施例12

[0050] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速5标准升每分钟每克前驱体,以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 1000°C ,保持5小时,以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 25°C 取出。产物以 0.05mol/L 盐酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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 725°C ,保持60分钟,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 25°C 取出。

[0051] 实施例13

[0052] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速1.5标准升每分钟每克前驱体,以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 975°C ,保持10小时,以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。产物以 0.05mol/L 盐酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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 725°C ,保持60分钟,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。

[0053] 实施例14

[0054] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速0.2标准升每分钟每克前驱体,以 $1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 975°C ,保持5小时,以 $1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。产物以 0.05mol/L 盐酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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 $1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 950°C ,保持1分钟,以 $1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。

[0055] 实施例15

[0056] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速1.25标准升每分钟每克前驱体,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 975°C ,保持30小时,以 $50^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。产物以 0.01mol/L 硫酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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°C ,保持60分钟,以 $50^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。

[0057] 实施例16

[0058] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速1.25标准升每分钟每克前驱体,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 975°C ,保持30小时,以 $50^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。产物以 0.01mol/L 硫酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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°C ,保持60分钟,以 $50^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。

[0059] 实施例17

[0060] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速1.25标准升每分钟每克前驱体,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 975°C ,保持30小时,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 60°C 取出。产物以 0.01mol/L 硫酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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725℃,保持60分钟,以5℃/分钟速率降至60℃取出。

[0061] 实施例18

[0062] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速1.25标准升每分钟每克前驱体,以10℃/分钟速率升温至975℃,保持30小时,以5℃/分钟速率降至60℃取出。产物以0.01mol/L硫酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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750℃,保持60分钟,以5℃/分钟速率降至60℃取出。

[0063] 实施例19

[0064] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速1标准升每分钟每克前驱体,以10℃/分钟速率升温至750℃,保持72小时,以20℃/分钟速率降至60℃取出。产物以1mol/L盐酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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725℃,保持60分钟,以5℃/分钟速率降至60℃取出。

[0065] 实施例20

[0066] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速5标准升每分钟每克前驱体,以10℃/分钟速率升温至1050℃,保持0.5小时,以20℃/分钟速率降至60℃取出。产物以0.05mol/L盐酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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725℃,保持60分钟,以5℃/分钟速率降至60℃取出。

[0067] 实施例21

[0068] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速2标准升每分钟每克前驱体,以10℃/分钟速率升温至900℃,保持20小时,以20℃/分钟速率降至60℃取出。产物以0.001mol/L硝酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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725℃,保持60分钟,以5℃/分钟速率降至60℃取出。

[0069] 实施例22

[0070] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速1标准升每分钟每克前驱体,以10℃/分钟速率升温至975℃,保持20小时,以20℃/分钟速率降至60℃取出。产物以0.01mol/L醋酸洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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725℃,保持60分钟,以5℃/分钟速率降至60℃取出。

[0071] 实施例23

[0072] La_2TiO_5 盛于刚玉舟,密封于刚玉管式炉,排出空气后,通入 NH_3 ,保持 NH_3 流速1标准升每分钟每克前驱体,以10℃/分钟速率升温至900℃,保持20小时,以20℃/分钟速率降至60℃取出。产物以0.001mol/L硝酸和0.003mol/L盐酸混合溶液洗涤,抽滤水洗,烘干得 LaTiO_2N 。 LaTiO_2N 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725℃,保持60分钟,以5℃/分钟速率降至60℃取出。

[0073] 图1表明以 La_2TiO_5 为前驱体热氨解氮化制备的 LaTiO_2N 经过惰性气氛处理后保持

了LaTiO₂N晶相。

[0074] 图2表明以La₂TiO₅为前驱体热氨解氮化制备的LaTiO₂N在UV-Vis-NIR光谱无缺陷吸收,经过惰性气氛处理后缺陷吸收强度与退火温度呈正相关。

[0075] 图3表明以La₂Ti₂O₇为前驱体热氨解氮化制备的LaTiO₂N存在氧空位缺陷和Ti³⁺缺陷的EPR信号;以La₂TiO₅为前驱体热氨解氮化制备的LaTiO₂N无EPR信号,经过惰性气氛处理后出现氧空位缺陷和Ti³⁺缺陷的EPR信号。

[0076] 图4表明以La₂TiO₅为前驱体热氨解氮化制备的LaTiO₂N,及其经过惰性气氛处理后都具有显著的孔结构。

[0077] 应用例

[0078] 以实施例1-9方法制备得到的LaTiO₂N作为催化剂,考察其光催化产氧活性。100mL水中加入0.1g La₂O₃作为pH缓冲剂,0.169g AgNO₃作为电子受体,0.1g催化剂,搅拌下保持分散均匀,反应液保持10℃,300W氙灯光源光照并以波长400nm截止的滤光片滤掉紫外光,产生的氧气以在线色谱检测,产氧活性见表1。

[0079] 表1 实施例1-9制备的LaTiO₂N催化剂光催化产氧活性

[0080]

催化剂	产氧活性/ μ mol h ⁻¹
以 La ₂ TiO ₅ 制备的 LaTiO ₂ N	0.8
以 La ₂ TiO ₅ 制备的 LaTiO ₂ N 经 Ar 气氛 675 °C 热处理	30.0
以 La ₂ TiO ₅ 制备的 LaTiO ₂ N 经 Ar 气氛 700 °C 热处理	49.9
以 La ₂ TiO ₅ 制备的 LaTiO ₂ N 经 Ar 气氛 713 °C 热处理	65.5
以 La ₂ TiO ₅ 制备的 LaTiO ₂ N 经 Ar 气氛 725 °C 热处理	50.6
以 La ₂ TiO ₅ 制备的 LaTiO ₂ N 经 Ar 气氛 750 °C 热处理	32.4
以 La ₂ TiO ₅ 制备的 LaTiO ₂ N 经 N ₂ 气氛 675°C 热处理	29.4
以 La ₂ TiO ₅ 制备的 LaTiO ₂ N 经 N ₂ 气氛 713°C 热处理	61.6
以 La ₂ Ti ₂ O ₇ 制备的 LaTiO ₂ N	58.2
以 La ₂ Ti ₂ O ₇ 制备的 LaTiO ₂ N 经 Ar 气氛 713 °C 热处理	60.5

[0081] 上述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,由权利要求书给出本发明的完全范围。

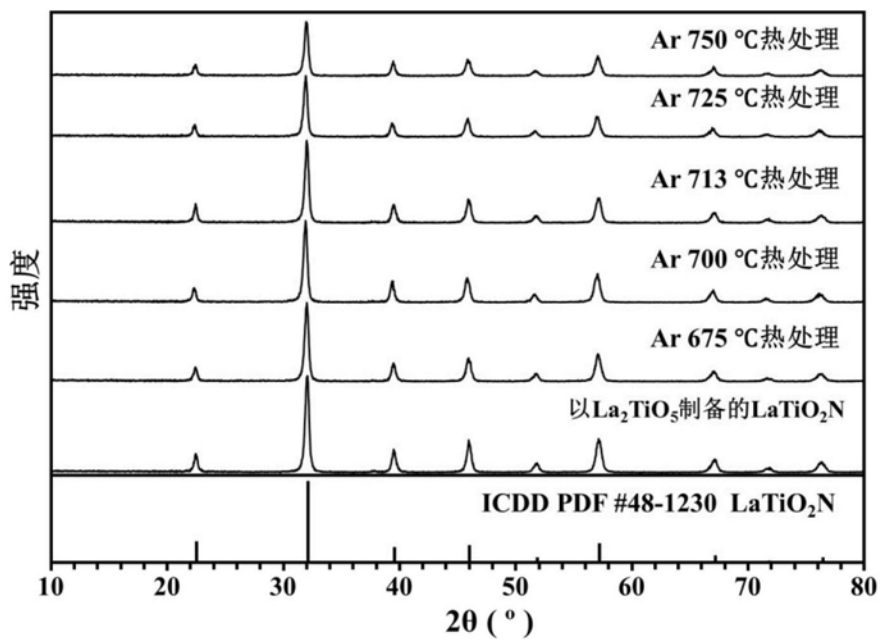


图1

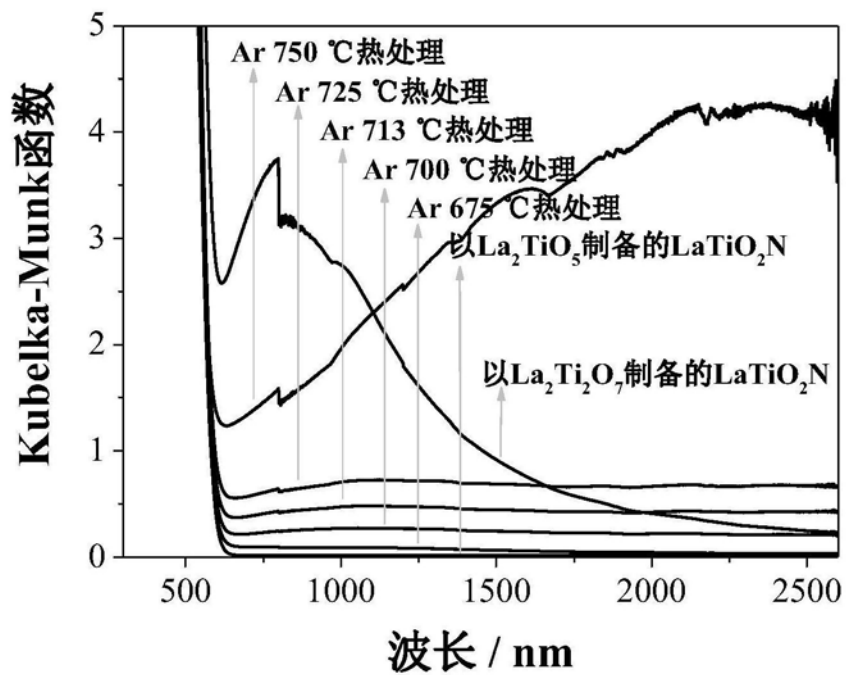


图2

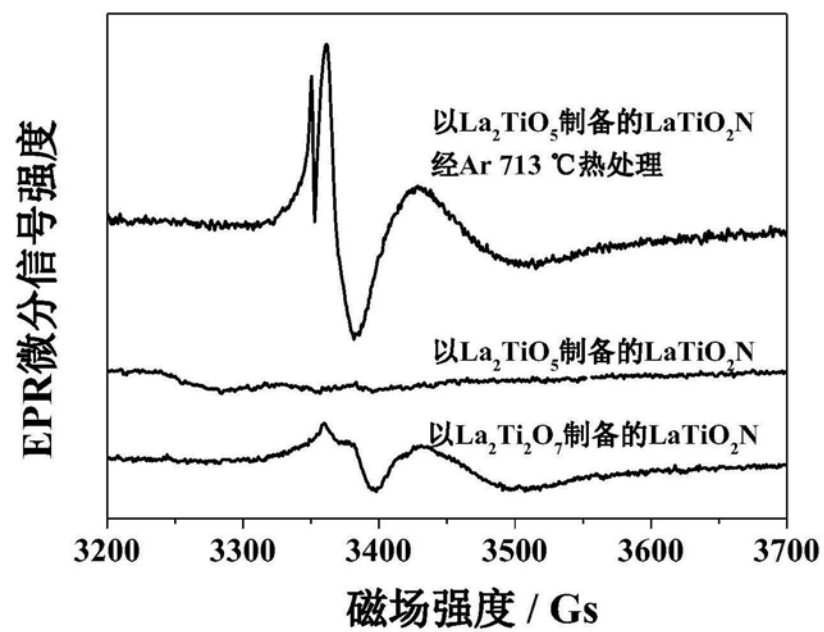


图3

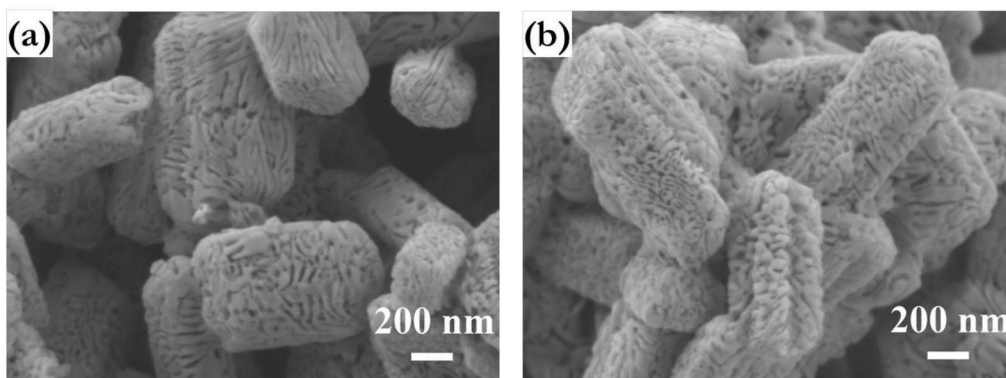


图4