



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115108538 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 27

(21) 申请号 202210636093.1

(22) 申请日 2022.08.22

(71) 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72) 发明人 唐量 陈文倩 王佳俊 王子晗  
吴明红

(74) 专利代理机构 杭州周林知识产权代理事务  
所(普通合伙) 33439

专利代理师 叶舒鸿

(51) Int. Cl.

C01B 21/076 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

B01J 27/24 (2006.01)

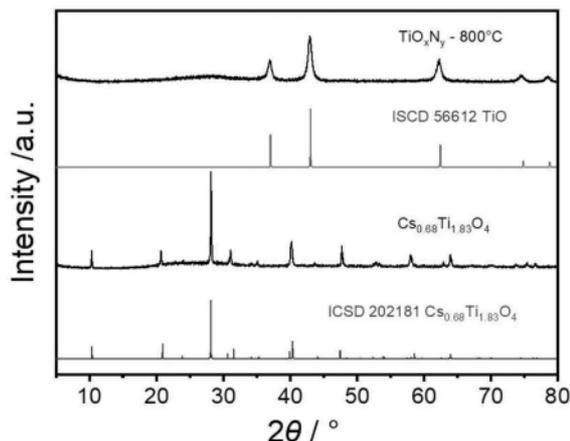
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

钛基氧氮化物纳米颗粒材料、制备方法及应用

(57) 摘要

本发明属于无机非金属纳米材料技术领域,具体涉及一种钛基氧氮化物纳米颗粒材料、制备方法及应用。钛基氧氮化物纳米颗粒材料,以尿素、钛酸铯和Cs<sub>0.68</sub>Ti<sub>1.83</sub>O<sub>4</sub>为原料在氮气气氛的管式炉中加热,反应获得钛基氧氮化物TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>纳米颗粒材料。所述钛基氧氮化物TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>纳米颗粒材料是由N<sup>3-</sup>占据一部分O<sup>2-</sup>的位置所形成的。该制备方法通过固相合成法进行高温煅烧的方式,调节温度来调整光催化剂中掺入的氮含量,从而制备出尺寸小的球状纳米颗粒,该球状纳米颗粒为具有高光催化活性的钛基氧氮化物TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>纳米颗粒。制备方法该改变钛基氧氮化物TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>纳米颗粒的带隙宽度,增强对可见光的响应,可以直接用于可见光下有机物的分解。



1. 钛基氧氮化物纳米颗粒材料,其特征在於:以尿素、钛酸铯和 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 为原料在氮气气氛的管式炉中加热,反应获得钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料。

2. 根据权利要求1所述的钛基氧氮化物纳米颗粒材料,其特征在於:所述钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料是由 $\text{N}^{3-}$ 占据一部分 $\text{O}^{2-}$ 的位置所形成的。

3. 钛基氧氮化物纳米颗粒材料的制备方法,其特征在於包括如下步骤:

(1) 钛基氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料的制备:

(1.1) 将1-5g二氧化钛粉末和1-5g钛酸铯粉末在研钵中混合均匀得到钛基氧化物混合粉末;

(1.2) 将步骤(1.1)的所述钛基氧化物混合粉末进行固相合成,在马弗炉中空气气氛下高温煅烧;其中所述的固相合成的温度为500-1000 $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为1-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,时间为10-30h。

(1.3) 将步骤(1.2)中固相合成的所述钛基氧化物混合粉末冷却至室温,用去离子水洗涤1-10次,在60-100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥得到所述钛基氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料。

(2) 钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料的制备:

(2.1) 将1-5g钛酸铯粉末、1-10g所述钛基氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料和3-15g尿素在研钵中混合均匀得到钛基氧氮化物混合粉末。

(2.2) 将步骤(2.1)中的所述混合粉末进行固相合成,在管式炉中氮气的气氛下高温煅烧;其中所述的固相合成温度为500-1500 $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为1-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,时间为1-5h。

(2.3) 将步骤(2.2)合成的粉末冷却至室温,用去离子水洗涤1-10次,在60-100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥所得钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料。

4. 根据权利要求3所述的钛基氧氮化物纳米颗粒材料的制备方法,其特征在於:在所述步骤(2)中,所述钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料的颗粒形貌为球型,尺寸为10-50nm。

5. 根据权利要求4所述的钛基氧氮化物纳米颗粒材料的制备方法,其特征在於:在所述步骤(2.2)中,通过控制煅烧温度来调控所得到的所述钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒中掺杂的氮含量。

6. 一种如权利要求3-5任一项所述制备方法制备得到的钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料,以催化剂在光催化中的应用。

7. 一种有机物的光降解方法,其特征在於:以权利要求1-5所述的钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料作为光催化剂,对有机物进行光降解。

## 钛基氧氮化物纳米颗粒材料、制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机非金属纳米材料技术领域,具体涉及一种钛基氧氮化物纳米颗粒材料、制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 自从藤岛和本田首次发现二氧化钛的光催化作用以来,二氧化钛在能源和环境方面的各种应用得到了广泛的研究。由于二氧化钛的宽带隙,二氧化钛的光催化性能主要局限于紫外区域。因此,缩小带隙以有效利用太阳光,特别是在可见光范围内,扩大光催化应用是关键问题,因此大家把目光转向了钛基氧化物。

[0003] 一氧化钛是不溶于水和硝酸的,颜色成金黄色的粉末。一氧化钛常用作电容器、光催化剂、锂硫电池等。为了增加光催化性能,常用氮掺杂来改性合成钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米材料。

[0004] 目前钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米材料的制备方法主要有:脉冲磁控管制备薄膜、固相分解法、氧化还原法等。这些方法或多或少存在着些许缺陷,如脉冲磁控法需要很高的功率。固相分解法是在空气中退火以及在氨中退火得到最终的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米催化剂,这些制备方法大多合成的是钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 薄膜,方法繁琐,钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 薄膜相比粉末来说利用性比较局限。

[0005] 有鉴于此,本发明提供一种新型的、简便的、有效的钛基氧氮化物纳米颗粒制备方法是十分有必要的。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种钛基氧氮化物纳米颗粒材料、制备方法及应用,该制备方法工艺简单、成本低、并且容易批量生产。

[0007] 为了解决上述技术问题,采用如下技术方案:

[0008] 钛基氧氮化物纳米颗粒材料,以尿素、钛酸铯和 $Cs_{0.68}Ti_{1.83}O_4$ 为原料在氮气气氛的管式炉中加热,反应获得钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料。

[0009] 所述钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料是由 $N^{3-}$ 占据一部分 $O^{2-}$ 的位置所形成的。

[0010] 本发明的另一技术方案,钛基氧氮化物纳米颗粒材料的制备方法,包括如下步骤:

[0011] (1) 钛基氧化物 $Cs_{0.68}Ti_{1.83}O_4$ 纳米材料的制备:

[0012] (1.1) 将1-5g二氧化钛粉末和1-5g钛酸铯粉末在研钵中混合均匀得到钛基氧化物混合粉末;

[0013] (1.2) 将步骤(1.1)的所述钛基氧化物混合粉末进行固相合成,在马弗炉中空气气氛下高温煅烧;其中所述的固相合成的温度为500-1000℃,升温速率为1-10℃/min,时间为10-30h。

[0014] (1.3) 将步骤(1.2)中固相合成的所述钛基氧化物混合粉末冷却至室温,用去离子水洗涤1-10次,在60-100℃烘箱中干燥得到所述钛基氧化物 $Cs_{0.68}Ti_{1.83}O_4$ 纳米材料。

[0015] (2) 钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的制备:

[0016] (2.1) 将1-5g钛酸铯粉末、1-10g所述钛基氧化物 $Cs_{0.68}Ti_{1.83}O_4$ 纳米材料和3-15g尿素在研钵中混合均匀得到钛基氧氮化物混合粉末。

[0017] (2.2) 将步骤(2.1)中的所述混合粉末进行固相合成,在管式炉中氮气的气氛下高温煅烧;其中所述的固相合成温度为500-1500℃,升温速率为1-10℃/min,时间为1-5h。

[0018] (2.3) 将步骤(2.2)合成的粉末冷却至室温,用去离子水洗涤1-10次,在60-100℃烘箱中干燥所得钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料。

[0019] 进一步的,在所述步骤(2)中,所述钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的颗粒形貌为球形,尺寸为10-50nm。

[0020] 进一步的,在所述步骤(2.2)中,通过控制煅烧温度来调控所得到的所述钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒中掺杂的氮含量。

[0021] 本发明的另一技术方案,利用所述制备方法制备得到的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料,以催化剂在光催化中的应用。

[0022] 本发明的另一技术方案,一种有机物的光降解方法,以上述的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料作为光催化剂,对有机物进行光降解。

[0023] 由于采用上述技术方案,具有以下有益效果:

[0024] 本发明为钛基氧氮化物纳米颗粒材料、制备方法及应用,该制备方法通过固相合成法进行高温煅烧的方式,调节温度来调整光催化剂中掺入的氮含量,从而制备出尺寸小的球状纳米颗粒,该球状纳米颗粒为具有高光催化活性的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒。

[0025] 制备方法该改变钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒的带隙宽度,增强对可见光的响应,可以直接用于可见光下有机物的分解。

[0026] 本发明通过简单的固相合成法制备钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒,该制备方法操作简单,易于控制。

[0027] 本发明的制备方法能够可控的掺入氮含量。

[0028] 本发明的方法相对于目前的方法来说,更加经济、安全,具有能耗低的优点。

[0029] 本发明制备的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒相对于纳米薄膜的利用更加广泛。

## 附图说明

[0030] 下面结合附图对本发明作进一步说明:

[0031] 图1是本发明制备的钛基氧化物 $Cs_{0.68}Ti_{1.83}O_4$ 纳米材料和钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的XRD图;

[0032] 图2是本发明制备的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料在800-1200℃的XRD图;

[0033] 图3是本发明制备的钛基氧化物 $Cs_{0.68}Ti_{1.83}O_4$ 纳米材料和钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的SEM图;

[0034] 图4是本发明制备的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的晶格常数图;

[0035] 图5是本发明制备的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的XPS图;

[0036] 图6是本发明制备的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的TG图。

[0037] 图7是本发明制备的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的紫外-可见光光谱图。

[0038] 图8是本发明制备的钛基氧氮化物 $TiO_xN_y$ 纳米颗粒材料的元素分析表格图。

## 具体实施方式

[0039] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明了,下面通过附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。但是应该理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限制本发明的范围。此外,在以下说明中,省略了对公知结构和技术的描述,以避免不必要地混淆本发明的概念。

[0040] 如图1至图8所示,钛基氧氮化物纳米颗粒材料,以尿素、钛酸铯和 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 为原料在氮气气氛的管式炉中加热,反应获得钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料。

[0041] 所述钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料是由 $\text{N}^{3-}$ 占据一部分 $\text{O}^{2-}$ 的位置所形成的。

[0042] 钛基氧氮化物纳米颗粒材料的制备方法,包括如下步骤:

[0043] (1) 钛基氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料的制备:

[0044] (1.1) 将1-5g二氧化钛粉末和1-5g钛酸铯粉末在研钵中混合均匀得到钛基氧化物混合粉末;

[0045] (1.2) 将步骤(1.1)的所述钛基氧化物混合粉末进行固相合成,在马弗炉中空气气氛下高温煅烧;其中所述的固相合成的温度为500-1000°C,升温速率为1-10°C/min,时间为10-30h。

[0046] (1.3) 将步骤(1.2)中固相合成的所述钛基氧化物混合粉末冷却至室温,用去离子水洗涤1-10次,在60-100°C烘箱中干燥得到所述钛基氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料。

[0047] (2) 钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料的制备:

[0048] (2.1) 将1-5g钛酸铯粉末、1-10g所述钛基氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料和3-15g尿素在研钵中混合均匀得到钛基氧氮化物混合粉末。

[0049] (2.2) 将步骤(2.1)中的所述混合粉末进行固相合成,在管式炉中氮气的气氛下高温煅烧;其中所述的固相合成温度为500-1500°C,升温速率为1-10°C/min,时间为1-5h。

[0050] (2.3) 将步骤(2.2)合成的粉末冷却至室温,用去离子水洗涤1-10次,在60-100°C烘箱中干燥所得钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料。

[0051] 进一步的,在所述步骤(2)中,所述钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料的颗粒形貌为球型,尺寸为10-50nm。

[0052] 进一步的,在所述步骤(2.2)中,通过控制煅烧温度来调控所得到的所述钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒中掺杂的氮含量。

[0053] 本申请通过下面实施例对钛基氧氮化物纳米颗粒材料的制备方法作进一步阐述。

[0054] 实施例1

[0055] 在研钵中加入2.437g的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 和2.983g的 $\text{TiO}_2$ 粉末研磨30min,放入马弗炉中800°C高温煅烧20h,升温速率为2°C/min,冷却至室温后用去离子洗涤3次,在60°C的烘箱中干燥过夜,得到层状钛氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料;再用1g前述合成的 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 、1.006g的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 和5g尿素在研钵中研磨30min,放入管式炉中,通入氮气,分别在800°C、900°C、1000°C、1100°C和1200°C下高温煅烧3h,升温速率为2°C/min,冷却至室温后用去离子洗涤3次,在60°C的烘箱中干燥过夜,得到钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料。

[0056] 实施例2

[0057] 在研钵中加入3g的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 和3.5g的 $\text{TiO}_2$ 粉末研磨30min,放入马弗炉中800°C高温煅烧20h,升温速率为3°C/min,冷却至室温后用去离子洗涤4次,在60°C的烘箱中干燥过夜,

得到层状钛氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料;再用1.1g前述合成的 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 、1.2g的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 和5.5g尿素在研钵中研磨30min,放入管式炉中,通入氮气,分别在800℃、900℃、1000℃、1100℃和1200℃下高温煅烧3h,升温速率为2℃/min,冷却至室温后用去离子洗涤3次,在60℃的烘箱中干燥过夜,得到钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料。

[0058] 实施例3

[0059] 在研钵中加入2g的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 和2.4g的 $\text{TiO}_2$ 粉末研磨30min,放入马弗炉中800℃高温煅烧20h,升温速率为3℃/min,冷却至室温后用去离子洗涤3次,在60℃的烘箱中干燥过夜,得到层状钛氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料;再用1.25g前述合成的 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 、1.35g的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 和6g尿素在研钵中研磨30min,放入管式炉中,通入氮气,分别在800℃、900℃、1000℃、1100℃和1200℃下高温煅烧3h,升温速率为2℃/min,冷却至室温后用去离子洗涤3次,在60℃的烘箱中干燥过夜,得到钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料。

[0060] 实施例4

[0061] 在研钵中加入2.2g的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 和3.25g的 $\text{TiO}_2$ 粉末研磨30min,放入马弗炉中800℃高温煅烧20h,升温速率为3℃/min,冷却至室温后用去离子洗涤4次,在60℃的烘箱中干燥过夜,得到层状钛氧化物 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 纳米材料;再用1.5g前述合成的 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 、1.6g的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 和6g尿素在研钵中研磨30min,放入管式炉中,通入氮气,分别在800℃、900℃、1000℃、1100℃和1200℃下高温煅烧3h,升温速率为2℃/min,冷却至室温后用去离子洗涤3次,在60℃的烘箱中干燥过夜,得到钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料。

[0062] 实施例结果表明,本发明采用的固相合成法在管式炉中在氮气气氛下掺杂氮元素,改变 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 的结构,成功的合成出钛基氧氮化物 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 纳米颗粒材料,改变对可见光的响应特性,以用于在可见光下对有机物的分解。

[0063] 以上仅为本发明的具体实施例,但本发明的技术特征并不局限于此。任何以本发明为基础,为解决基本相同的技术问题,实现基本相同的技术效果,所作出地简单变化、等同替换或者修饰等,皆涵盖于本发明的保护范围之内。

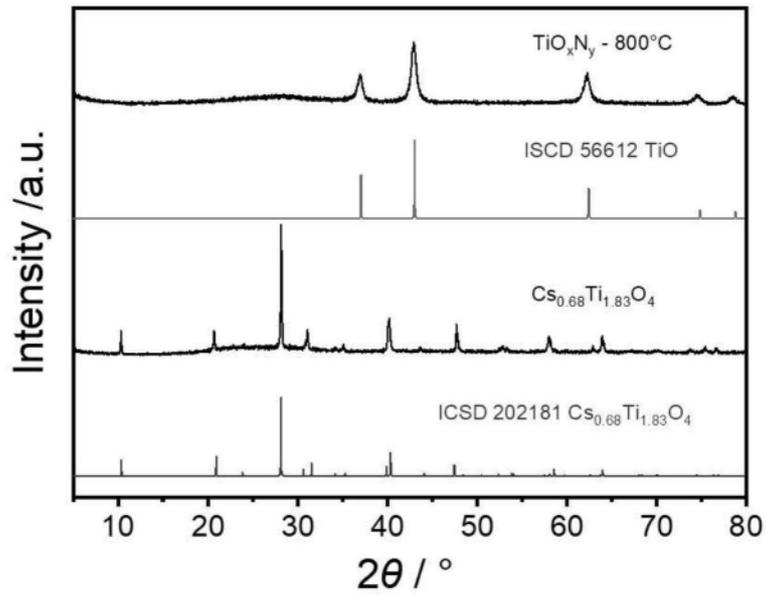


图1

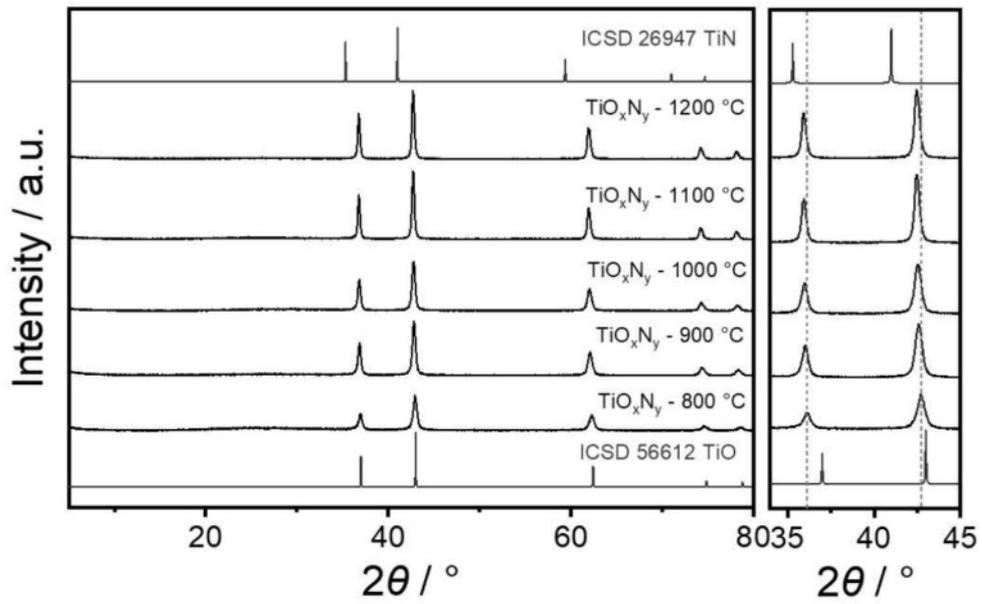


图2

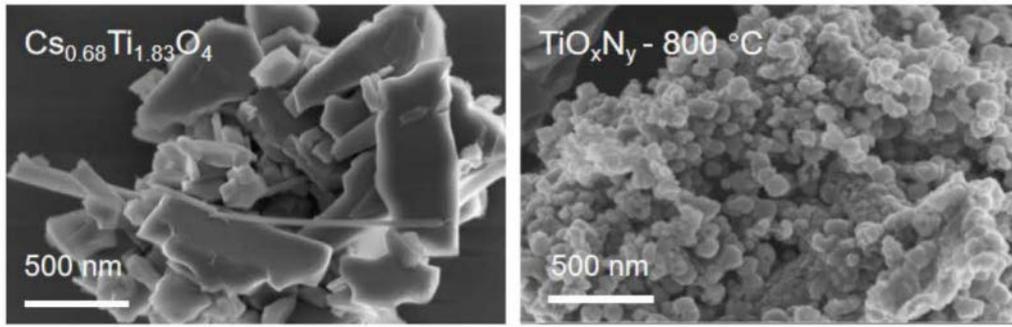


图3

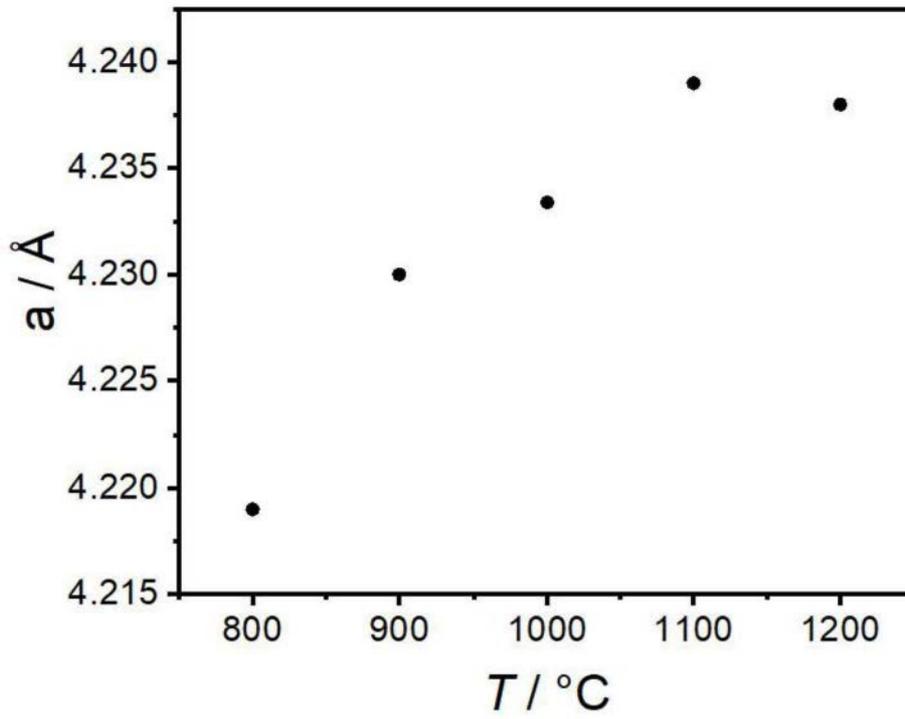


图4

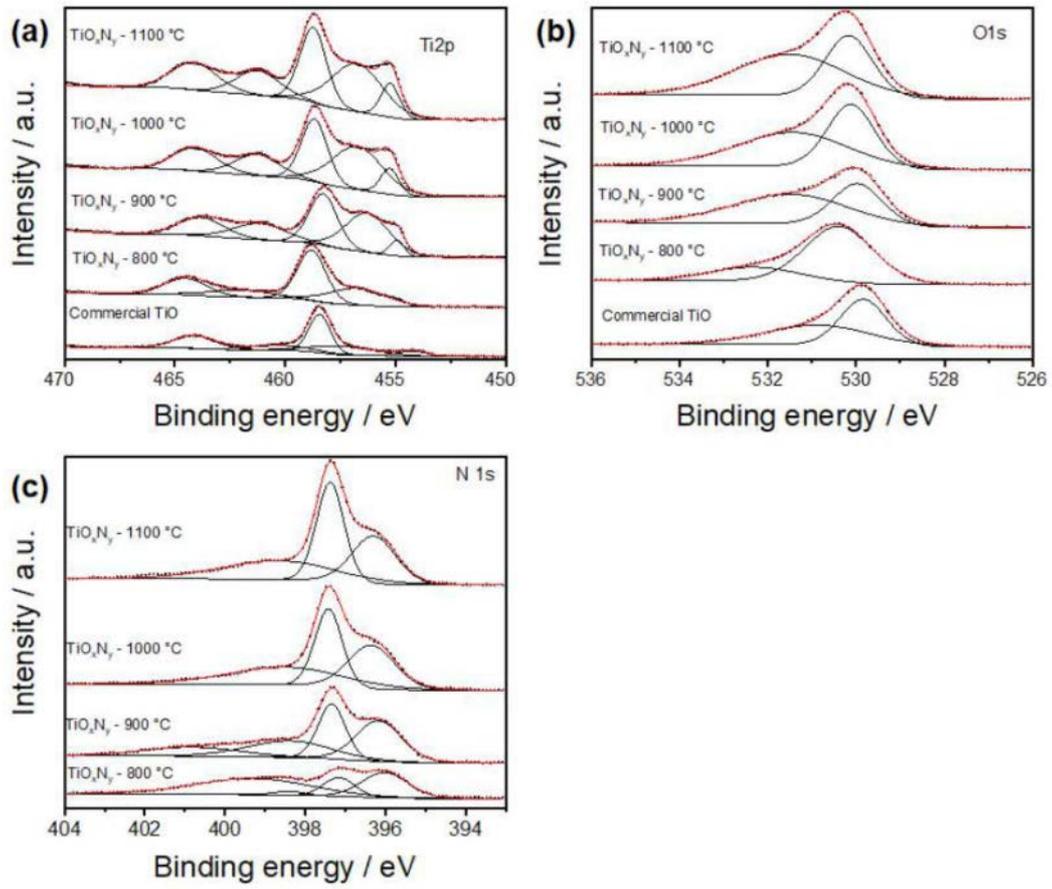


图5

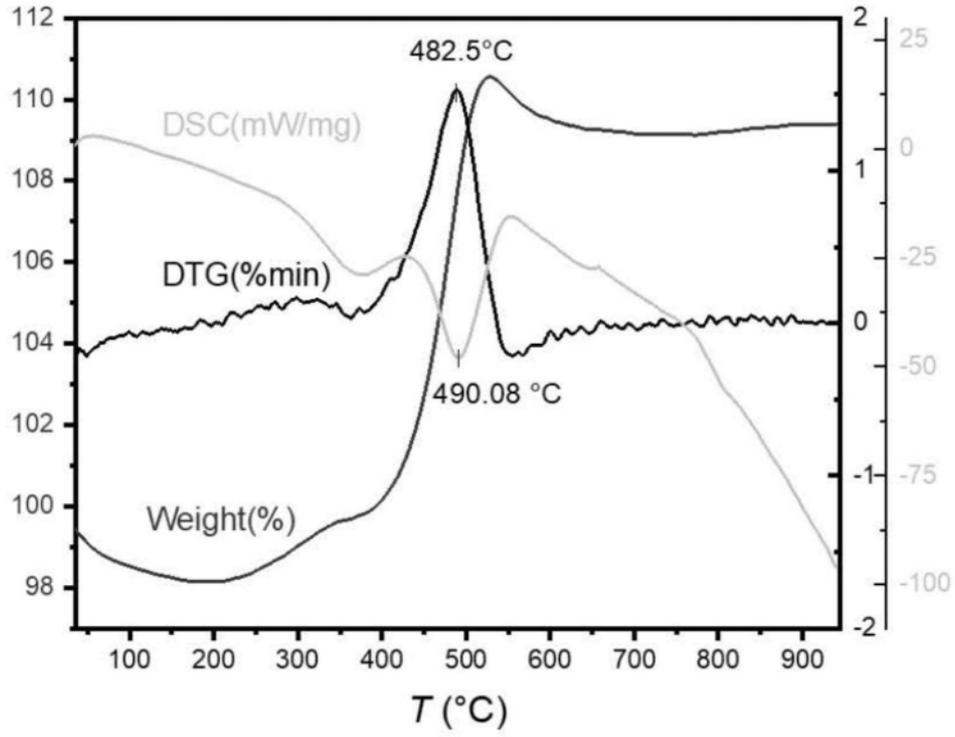


图6

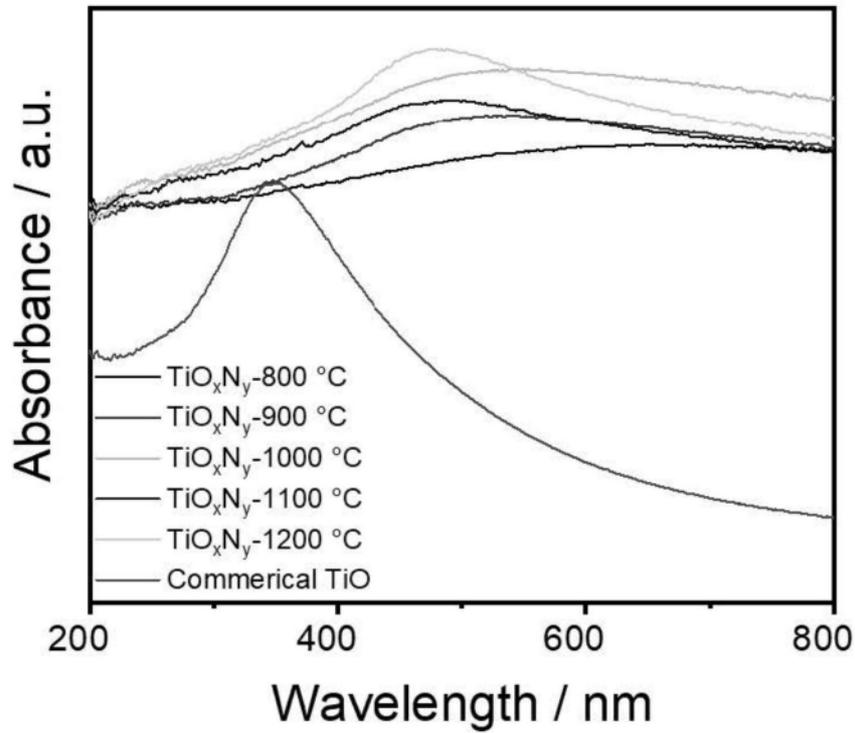


图7

	N / wt%	C / wt%	N / %	O / %
800 °C	13.05	8.02	8.58	10.16
900 °C	17	6.994	21.60	6.02
1000 °C	16.3	11.77	27.32	9.43
1100 °C	19.72	1.92	34.37	5.88
1200 °C	19.92	2.02	33.12	7.76

图8