

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2011年5月5日 (05.05.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/050516 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 21/06 (2006.01) G01N 31/00 (2006.01)
G01N 21/00 (2006.01) C01G 23/047 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/074642
- (22) 国际申请日: 2009年10月27日 (27.10.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (72) 发明人; 及
- (71) 申请人: 陈军 (CHEN, Jun) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区苏惠路98号, Jiangsu 215021 (CN)。 顾娟红 (GU, Juanhong) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区苏惠路98号, Jiangsu 215021 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 卢艳光 (LU, Yan-guang) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区苏惠路98号, Jiangsu 215021 (CN)。 郑寿荣 (ZHENG, Shourong) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区苏惠路98号, Jiangsu 215021 (CN)。 唐玉璋 (TANG, Yuqiang) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区苏惠路98号, Jiangsu 215021 (CN)。
- (74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD.); 中国江苏省苏州市干将西路93号国涛商务大厦5楼, Jiangsu 215002 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,

[见续页]

(54) Title: METHOD OF TESTING TITANIA NANOTUBES FOR ADSORBING-DEGRADING PERFORMANCES ON MICRO-INTERFACE THEREOF

(54) 发明名称: 二氧化钛纳米管微界面的吸附-降解性能测定方法

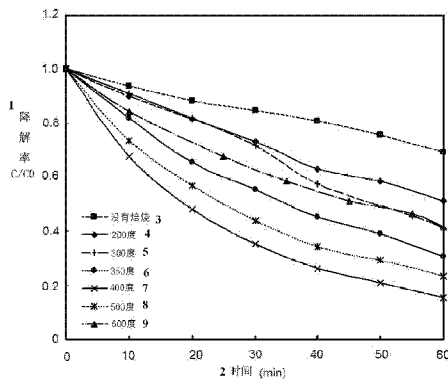


图 6 / Fig. 6

(57) Abstract: A method of testing titania nanotubes for adsorbing-degrading performances on micro-interface thereof is characterized in that the method includes the following steps; (1) choosing a proper simulated contaminant, (2) synthesizing titania nanotubes and characterizing the same, (3) testing the titania nanotubes for adsorbing and photodegrading ratios of the simulated contaminant under different conditions. Testing titania nanotubes for methylene blue adsorbing and degrading performances can provide a mean for evaluating the qualities of nano-materials capable of imparting to products special functions, such as bacteria repellence, mildew proof, air purification, and surface self-cleaning.

[见续页]

- 1 DEGRADATION RATE
- 2 TIME
- 3 WITHOUT BAKING
- 4 200 DEGREE CELSIUS
- 5 300 DEGREE CELSIUS
- 6 350 DEGREE CELSIUS
- 7 400 DEGREE CELSIUS
- 8 500 DEGREE CELSIUS
- 9 600 DEGREE CELSIUS



WO 2011/050516 A1



CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种 二氧化钛纳米管微界面的吸附-降解性能测试方法，其特征在于所述方法包括以下步骤：（1）遴选合适的模拟污染物；（2）合成二氧化钛纳米管以及对合成的二氧化钛纳米管进行表征；（3）测定不同条件下二氧化钛纳米管对模拟污染物的吸附、光降解率。通过二氧化钛纳米管对亚甲基蓝的吸附-降解性能的测定，为评价能赋予产品抗菌、防霉、净化空气、表面自清洁等特殊功效的纳米材料性能提供评价手段。

二氧化钛纳米管微界面的吸附-降解性能测定方法

技术领域

本发明属于产品性能检测技术领域，涉及一种二氧化钛纳米管微界面的光催化能力测定方法，具体涉及了一种可有效测定二氧化钛(TiO_2)纳米管微界面光催化效应的模拟污染物—亚甲基蓝(MB) 吸附-降解性能的方法。

背景技术

作为一种综合性能优良的半导体光催化剂，二氧化钛(TiO_2)纳米材料因其微观结构的表面特征具有体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等优越特性，尤其是二氧化钛(TiO_2) 纳米材料微界面的吸附-降解有机污染物的光催化能力在去除各种环境介质中难降解的污染物方面展现出诱人的前景，利用纳米技术具有能耗低、操作简单、反应条件温和、减少二次污染等优点，能有效地将有环境中许多有毒有机污染物完全无机化，因而已引起人们的广泛关注，成为开发研究的热点。

二氧化钛(TiO_2)纳米材料微界面的吸附-降解作用是通过光生载流子迁移到纳米管微界面，与表面的吸附水和氧气充分接触，产生活性氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧阴离子自由基，优先降解吸附在微界面的污染物，使之成为无害物质。当然，二氧化钛(TiO_2)纳米管微界面的光化学活性还可因其晶格缺陷受激释放新生态氧 $[\text{O}]$ 并通过物质迁移与纳米二氧化钛(TiO_2) 材料表面接触的基体物质内部组分反应生成活性氢氧自由基、过氧羟基游离基等氧化基团，削弱基体材料的耐老化性能，缩短材料的使用寿命。因此，如何将纳米二氧化钛(TiO_2)材料的微界面效应同改善基体材料的耐老化性要求有机地统一起来，是研究开发应用产品时必须完善的问题。

纳米二氧化钛(TiO_2)的光活性实际可分为微界面的光催化作用和自身晶格缺陷引起的光化学反应，由于两者产生自由基的场合不同，作用对象不同，所以这些自由基的作用效果也就不同：在光催化过程中，自由基产生并作用于材料表面，具有杀菌、去污的功能；而在光化学活性反应过程中，自由基产生并作用于材料内部，因而对基体材料起降解、破坏作用。确定纳米二氧化钛(TiO_2)微界面效应的吸附-降解性能主要是基于有效利用其光催化

作用的考虑，通过模拟污染物的吸附等温线、光降解曲线、降解率及动力学研究，计算光催化反应的效率并以此来评价该材料的吸附-降解性能。

经文献检索，纳米二氧化钛(TiO_2)已广泛应用于塑料及纤维母粒、皮革、内外墙涂料等材料中，赋予了材料抗菌、防霉、净化空气、表面自清洁等功能，但目前尚无有关其微界面吸附-降解性能评测方面的研究，因此，对直接复合到基体材料的纳米二氧化钛(TiO_2)的微界面效应评价十分必要。

发明内容

本发明目的在于提供一种二氧化钛纳米管微界面的吸附-降解性能测定方法，解决了现有技术和产品中缺乏二氧化钛纳米管微界面的吸附-降解性能的测定方法，导致无法对生产加工能赋予产品抗菌、防霉、净化空气、表面自清洁等特殊功效的纳米材料性能品质测试等问题。

为了解决现有技术中的这些问题，本发明提供的技术方案是：

一种二氧化钛纳米管微界面的吸附-降解性能测定方法，其特征在于所述方法包括以下步骤：

- (1) 遴选合适的模拟污染物；
- (2) 合成二氧化钛纳米管以及对合成的二氧化钛纳米管进行表征；
- (3) 测定不同条件下二氧化钛纳米管对模拟污染物的吸附、光降解率。

优选的，所述方法步骤(1)中模拟污染物选自亚甲基蓝。

优选的，所述方法步骤(2)中二氧化钛纳米管的合成包括形成二氧化钛纳米管前驱体的步骤和二氧化钛纳米管前驱体合成二氧化钛纳米管的步骤。

优选的，所述方法步骤(2)中二氧化钛纳米管前驱体的形成步骤包括二氧化钛在反应釜内以水溶液为反应介质，经强碱处理，加热溶解，冷却结晶形成。

更优选的，二氧化钛(TiO_2)纳米管前驱体的合成步骤包括：

取 16gNaOH加入 40ml蒸馏水，完全溶解后，取 TiO_2 2g，室温下搅拌 2h，放入烘箱 150℃，加热 5h后取出。冷却，将得到的块状物捣碎。继续放入烘箱中 150℃加热 10h。取出冷却，搅拌均匀，继续放入反应釜中，150℃加热两天。冷却后，釜中下部为比较松散的糊状物，倒掉上清液，得到二氧

化钛(TiO_2)纳米管前驱体。

优选的,所述方法步骤(2)中二氧化钛纳米管前驱体合成二氧化钛纳米管的步骤包括将二氧化钛纳米管前驱体酸洗至pH为6~6.5烘干在不同温度条件下焙烧形成不同性质的二氧化钛纳米管的步骤。

优选的,二氧化钛(TiO_2)纳米管的合成是将二氧化钛(TiO_2)纳米管前驱体置大烧杯中,调节pH为2.5,搅拌、酸交换2h;洗涤至pH为6~6.5,60℃烘箱中烘干。将60度烘干的二氧化钛(TiO_2)纳米管在不同温度下焙烧,得到不同类型的二氧化钛(TiO_2)纳米管。其焙烧条件为:升温速度1度/分,分别在200~600度下焙烧5h。

优选的,所述方法步骤(2)中对合成的二氧化钛纳米管进行表征的方法包括采用透射电镜、BET比表面积、X射线衍射方法对二氧化钛纳米管进行表征。

优选的,所述方法步骤(2)中采用透射电镜方法表征具备光催化活性的二氧化钛纳米管管径在10nm左右,管壁3~4层。

优选的,所述方法步骤(2)中采用X射线衍射方法表征具备光催化活性的二氧化钛纳米管在低于400℃焙烧温度的纳米管为钛酸型,高于400℃的纳米管烧为二氧化钛锐钛矿型。

优选的,所述方法步骤(3)中测定不同条件下二氧化钛纳米管对模拟污染物的吸附、光降解率包括测定不同焙烧温度下所得二氧化钛纳米管对模拟污染物亚甲基蓝的吸附、光降解率。

所述步骤(3)中测定不同类型二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的吸附-降解性能评测是通过研究吸附等温线、光降解曲线、降解率及动力学研究进行的。其中亚甲基蓝(MB)在二氧化钛(TiO_2)纳米管上的吸附等温线符合Langmuir吸附模型。而通过光降解曲线、降解率的研究确定400℃焙烧温度下所得的二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的吸附-降解效果最好,其降解率可达85%。本发明通过动力学研究,反映出二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的光降解是个综合过程,同时受吸附和表面光解两个过程的影响。二氧化钛(TiO_2)纳米管先吸附模拟污染物亚甲基蓝(MB),然后在表面降解。

相对于现有技术中的方案,本发明的优点是:

1、本发明技术方案通过透射电镜(TEM)、BET比表面积、X射线衍射(XRD)对其进行了表征，通过研究不同类型二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的吸附等温线、光降解曲线、降解率及动力学研究，提供了一种有效的评定二氧化钛(TiO_2)纳米管的吸附-降解性能评测方法，为二氧化钛(TiO_2)纳米管产品的去污能力评价方法的标准化制定提供技术支持。

2、本发明的测定方法可以得到二氧化钛(TiO_2)纳米管的最佳吸附-降解性能，通过吸附-降解性能的优化研究可以得到二氧化钛(TiO_2)纳米管的最佳合成条件。通过本发明测定方法所合成的二氧化钛纳米管对亚甲基蓝有较好的吸附作用，可有效牵制染料的迁移；纳米管在实验条件下对亚甲基蓝有很好的光降解作用。在实际织物及环境水体中，纳米管将会有效降解各种污染物，达到净化的作用。

综上所述，本发明提供了一种基于探索产品中纳米二氧化钛(TiO_2)的界面性能评价的考虑，以二氧化钛(TiO_2)自制纳米管前驱体，酸洗、烘干后在不同温度下分步焙烧，得到不同晶型二氧化钛(TiO_2)纳米管，采用透射电镜(TEM)、BET比表面积、X射线衍射(XRD)对其进行表征，通过二氧化钛(TiO_2)纳米管对亚甲基蓝(MB)的吸附-降解性能评测，为评价方法的标准化制定提供技术支持。

附图说明

下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述：

图 1 为 酸洗 60℃ 烘干后二氧化钛(TiO_2)纳米管的透射电镜(TEM)图；

图 2 为 酸洗 60℃ 烘干 300℃ 焙烧后二氧化钛(TiO_2)纳米管的透射电镜(TEM)图；

图 3 为 酸洗 60℃ 烘干 500℃ 焙烧后二氧化钛(TiO_2)纳米管的透射电镜(TEM)图；

图 4 为不同焙烧温度下二氧化钛(TiO_2)纳米管的X射线衍射(XRD)图；

图 5 为不同焙烧温度二氧化钛(TiO_2)纳米管对亚甲基蓝的光降解曲线；

图 6 为不同焙烧温度二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的降解率；

图 7 为不同焙烧温度下的模拟污染物亚甲基蓝(MB)在二氧化钛(TiO_2)

纳米管上的吸附等温线。

具体实施方式

以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明。应理解，这些实施例是用于说明本发明而并不限于限制本发明的范围。实施例中采用的实施条件可以根据具体厂家的条件做进一步调整，未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

实施例 二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)微界面吸附-降解性能的测定

(1) 二氧化钛(TiO_2)纳米管合成

仪器与试剂：

Philips Tecnai-12 型透射电子显微镜(HRTEM)；D/max-RA型X射线衍射仪(RiگاKuTM, JP)；Cary 5000 型 UV-VIS分光光度计(VarianTM, USA)；氢氧化钠(NaOH)(A.R.)；二氧化钛(TiO_2)等。

测定条件

X射线衍射(XRD)测定条件：起始角：5；终止角：70；步长：0.02；扫描速度：10；积分时间：0.1；靶型：Cu；管流管压：50Kv150mA；狭缝：1, 1, 0.6, 0.6；滤波片：Graphite。UV-Vis 分光光度计测定波长：665 nm。

合成步骤

二氧化钛(TiO_2)纳米管前驱体的合成 取 16gNaOH加入 40ml蒸馏水，完全溶解后，取 TiO_2 2g，室温下搅拌 2h，放入烘箱 150℃，加热 5h后取出。冷却，将得到的块状物捣碎。继续放入烘箱中 150℃加热 10h。取出冷却，搅拌均匀，继续放入反应釜中，150℃加热两天。冷却后，釜中下部为比较松散的糊状物，倒掉上清液，得到二氧化钛(TiO_2)纳米管前驱体。

二氧化钛(TiO_2)纳米管的合成 将二氧化钛(TiO_2)纳米管前驱体大烧杯中，调节pH为 2.5，搅拌、酸交换 2h；洗涤至pH为 6~6.5，60℃烘箱中烘干。将 60 度烘干的纳米管在不同温度下焙烧，得到不同性质的催化剂。焙烧条件为：升温速度 1 度/分，分别在 200~600 度下焙烧 5h。

(2) 表征二氧化钛(TiO_2)纳米管

透射电镜(TEM)

由 TEM 图可以看出管的管径在 10nm 左右，为纳米级，管壁 3~4 层。

BET 比表面积

表 1 不同焙烧温度下二氧化钛(TiO_2)纳米管的 BET 比表面积

焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	未焙烧	200	300	350	400	500	600	700
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	263.5	250.0	256.1	284.9	193.8	83.8	53.5	22.6

表中数据显示二氧化钛(TiO_2)纳米管的 BET 比表面积与焙烧温度的关系，基本上是随着焙烧温度的增大，比表面积减小，这在高温区比较明显。此外，对原料二氧化钛进行处理制成纳米管，其 BET 比表面积相对增大很多（原料的 TiO_2 比表面积不到 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ）。比表面积的增大，对于染料分子的吸附将更为有效。

X 射线衍射(XRD)

由图 2 可知，低于 400°C 焙烧温度的二氧化钛(TiO_2)纳米管为钛酸型，高于 400°C 的二氧化钛(TiO_2)纳米管为锐钛矿型， 400°C 是二氧化钛(TiO_2)纳米管的晶变点。

(3) 不同类型二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的吸附-降解

1) 二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的吸附等温线

由图 7 可以看出，模拟污染物亚甲基蓝(MB)在二氧化钛(TiO_2)纳米管上的吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型，即二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的吸附在低浓度时达到饱和，以后随着平衡浓度增大，亚甲基蓝(MB)饱和吸附量基本不变。 300°C 焙烧的二氧化钛(TiO_2)纳米管对亚甲基蓝(MB)饱和吸附量为 130 mg/g 。

从图中也可以看出，较低焙烧温度范围下，二氧化钛(TiO_2)纳米管对亚甲基蓝(MB)的饱和吸附量随温度增大而增大；在较高焙烧温度范围，随着焙烧温度的升高，二氧化钛(TiO_2)纳米管对亚甲基蓝(MB)吸附量明显下降。除了没有焙烧的二氧化钛(TiO_2)纳米管，其它焙烧温度下二氧化钛(TiO_2)纳米管的亚甲基蓝(MB)吸附量与表中 BET 比表面积数据有较好的相关性，即二氧化钛(TiO_2)纳米管比表面积越大，亚甲基蓝(MB)吸附量越大。

2) 二氧化钛(TiO_2)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的光降解

模拟污染物亚甲基蓝(MB)的初始浓度为 83mg/L。图 5 可以看出 400℃ 焙烧条件下所得二氧化钛(TiO₂)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的降解效果最好,降解率可达 85%,说明二氧化钛(TiO₂)纳米管作为模拟污染物亚甲基蓝(MB)的光降解媒质的有效性。

3) 二氧化钛(TiO₂)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)降解动力学研究

表 2 三个焙烧温度下纳米管光降解 MB 的动力学数据

焙烧温度/℃	300℃	400℃	500℃
速度常数	0.36	1.93	2.38
吸附常数	1.16	0.45	0.08

由该表结合上面的吸附图和光降解图,反映出二氧化钛(TiO₂)纳米管作为模拟污染物亚甲基蓝(MB)的光降解是个综合过程,即同时受吸附和表面光解影响。二氧化钛(TiO₂)纳米管先吸附模拟污染物亚甲基蓝(MB)后在表面降解。二氧化钛(TiO₂)纳米管的比表面积越大、孔分布越均匀,则第一步对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的吸附量越大;同时 400℃ 以上焙烧所得的二氧化钛(TiO₂)纳米管为锐钛矿晶型,锐钛矿对于污染物的降解相对于其它晶型更有效,表 2 也反映出二氧化钛(TiO₂)纳米管锐钛矿晶型比例越高,对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的光降解速率常数越大。综合评定显示,采用亚甲基蓝(MB)为模拟污染物对二氧化钛(TiO₂)纳米管进行微界面效应的吸附-降解评测是有效的,同时发现锐钛矿型纳米管二氧化钛(TiO₂)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的降解效率最好,可达 85%。

本实施例以亚甲基蓝(MB)为模拟污染物对应用较广的二氧化钛(TiO₂)纳米材料进行微界面效应的吸附-降解研究,以二氧化钛(TiO₂)自制纳米管前驱体,酸洗、烘干后在不同温度下分步焙烧,得到不同晶型二氧化钛(TiO₂)纳米管,采用透射电镜(TEM)、BET比表面积、X射线衍射(XRD)对其进行表征,通过二氧化钛(TiO₂)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的吸附等温线、光降解曲线、降解率及动力学研究,计算染料亚甲基蓝(MB)光催化反应的降解率,以此来评价该材料的吸附、光降解性能。

实验所用二氧化钛(TiO₂)纳米管对模拟污染物亚甲基蓝(MB)有较好的吸附作用,最高吸附量可达 130mg/g;二氧化钛(TiO₂)纳米管在实验条件下对模拟污染物亚甲基蓝(MB)有很好的光降解作用,最高降解率可达 85%。

研究表明，通过对二氧化钛(TiO_2)纳米材料对模拟污染物亚甲基蓝(MB)的微界面效应的吸附-降解性能评测，可适用于生产加工能赋予产品抗菌、防霉、净化空气、表面自清洁等特殊功效的纳米材料性能品质测试评定，有利于为进一步完善纳米产品技术的标准提供相应的技术支撑。

上述实例只为说明本发明的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人是能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种二氧化钛纳米管微界面的吸附-降解性能测定方法，其特征在于所述方法包括以下步骤：

- (1) 遴选合适的模拟污染物；
- (2) 合成二氧化钛纳米管以及对合成的二氧化钛纳米管进行表征；
- (3) 测定不同条件下二氧化钛纳米管对模拟污染物的吸附、光降解率。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述方法步骤 (1) 中模拟污染物选自亚甲基蓝。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述方法步骤 (2) 中二氧化钛纳米管的合成包括形成二氧化钛纳米管前驱体的步骤和二氧化钛纳米管前驱体合成二氧化钛纳米管的步骤。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述方法步骤 (2) 中二氧化钛纳米管前驱体的形成步骤包括二氧化钛在反应釜内以水溶液为反应介质，经强碱处理，加热溶解，冷却结晶形成。

5、根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述方法步骤 (2) 中二氧化钛纳米管前驱体合成二氧化钛纳米管的步骤包括将二氧化钛纳米管前驱体酸洗至 pH 为 6~6.5 烘干在不同温度条件下焙烧形成不同性质的二氧化钛纳米管的步骤。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述方法步骤 (2) 中对合成的二氧化钛纳米管进行表征的方法包括采用透射电镜、BET 比表面积、X 射线衍射方法对二氧化钛纳米管进行表征。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述方法步骤 (2) 中采用透射电镜方法表征具备光催化活性的二氧化钛纳米管管径在 10nm 左右，管壁 3~4 层。

8、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述方法步骤 (2) 中采用 X 射线衍射方法表征具备光催化活性的二氧化钛纳米管在低于 400℃ 焙烧温度的纳米管为钛酸型，高于 400℃ 的纳米管烧为二氧化钛锐钛矿型。

9、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述方法步骤 (3) 中测定不同条件下二氧化钛纳米管对模拟污染物的吸附、光降解率包括测定不同焙烧温度下所得二氧化钛纳米管对模拟污染物亚甲基蓝的吸附、光降解率。

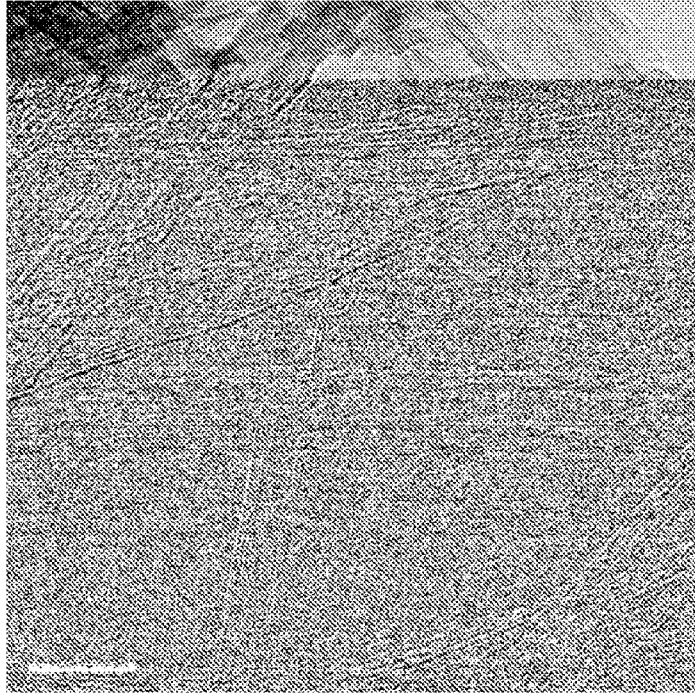


图 1

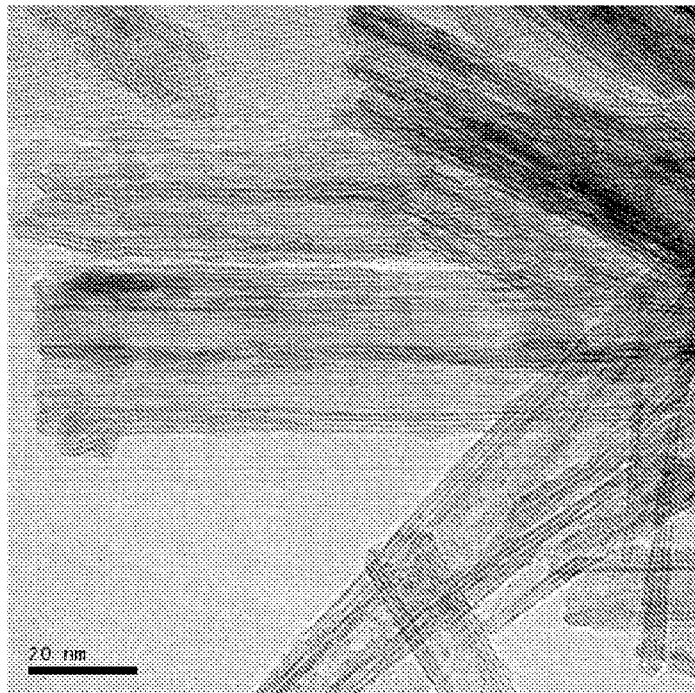


图 2

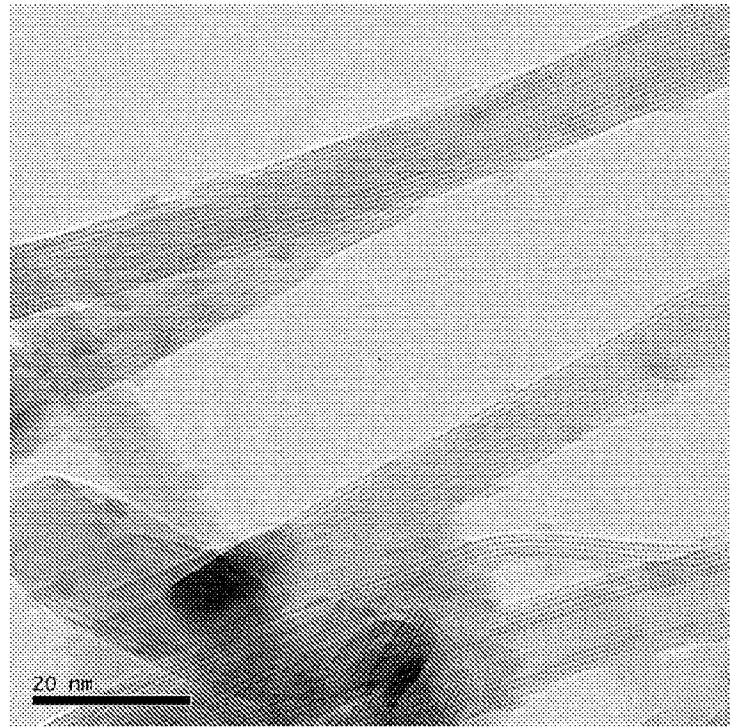


图 3

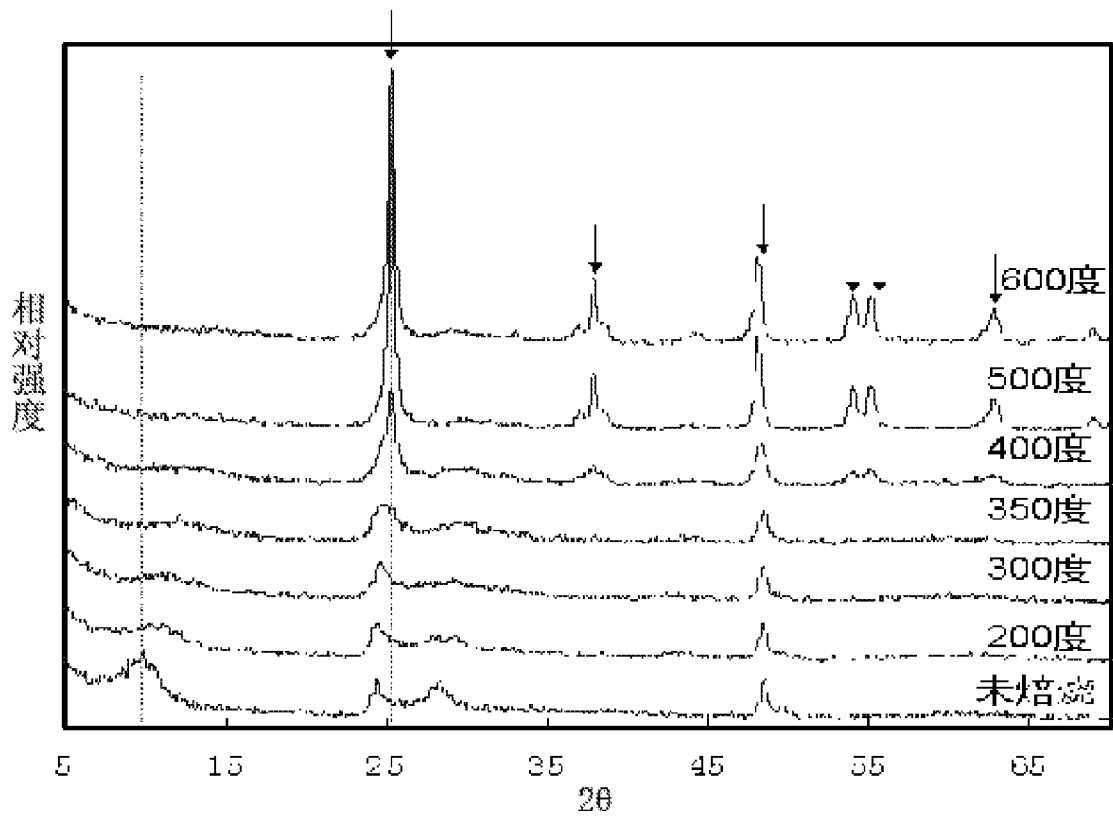


图 4

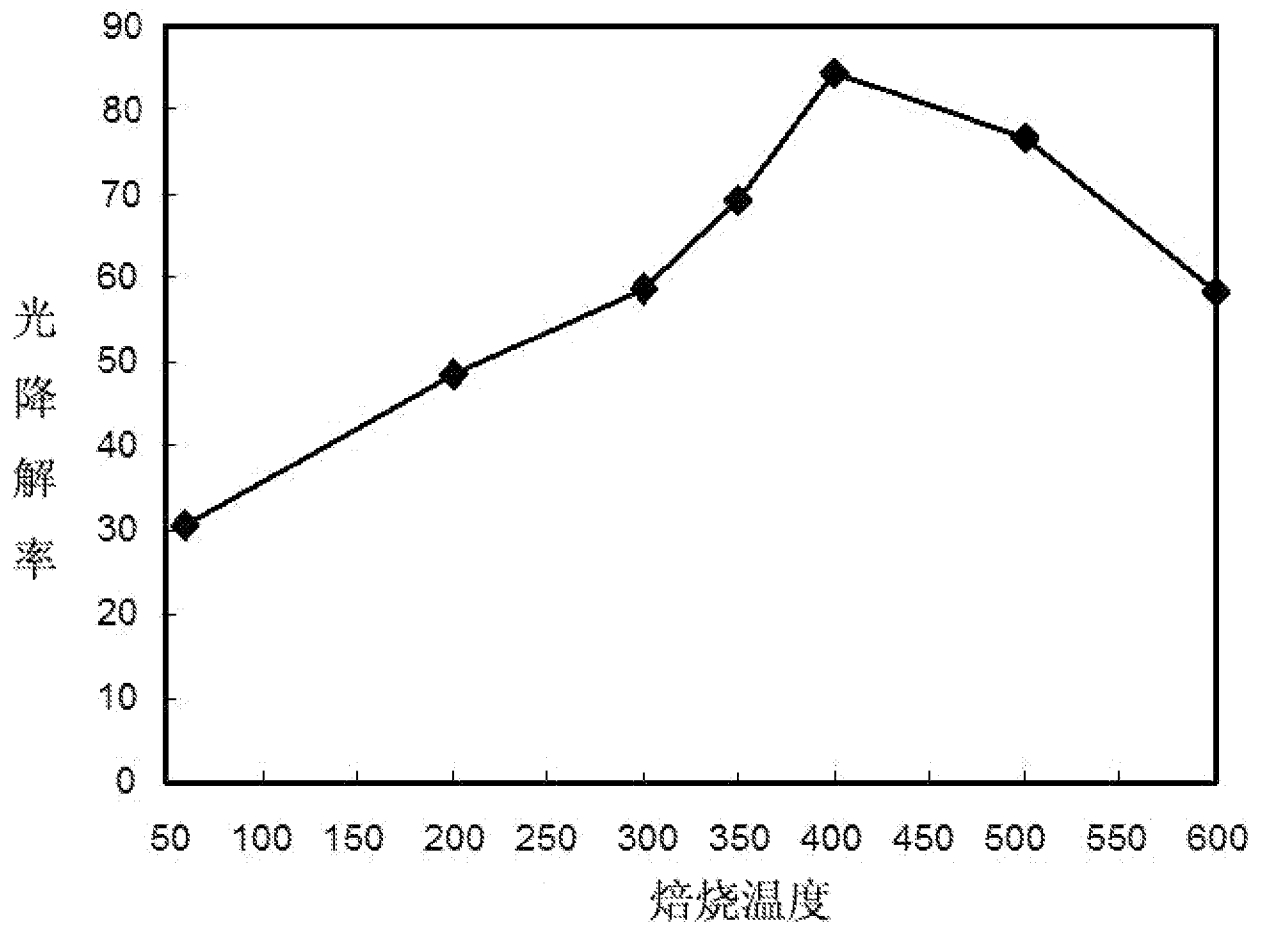


图 5

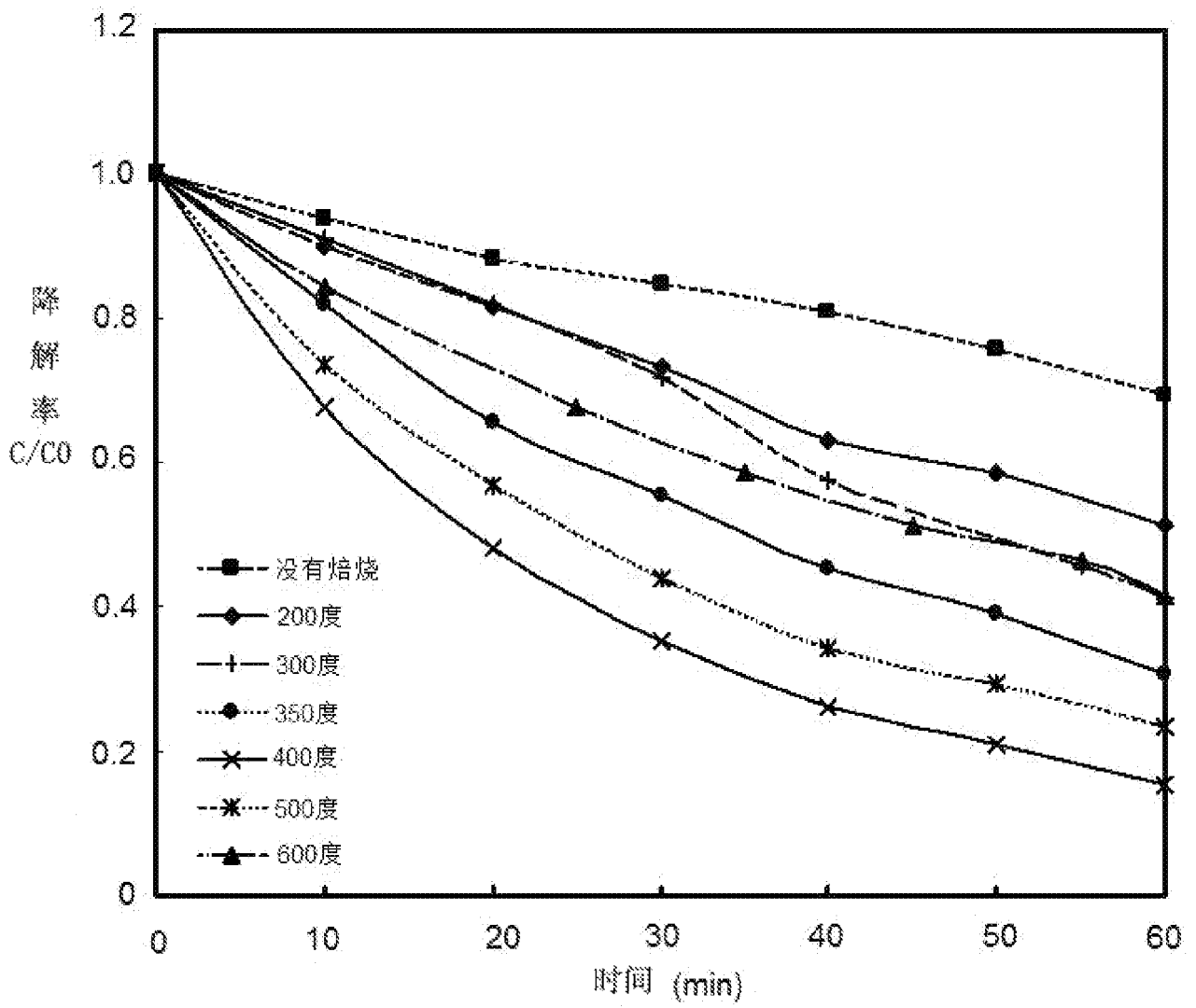


图 6

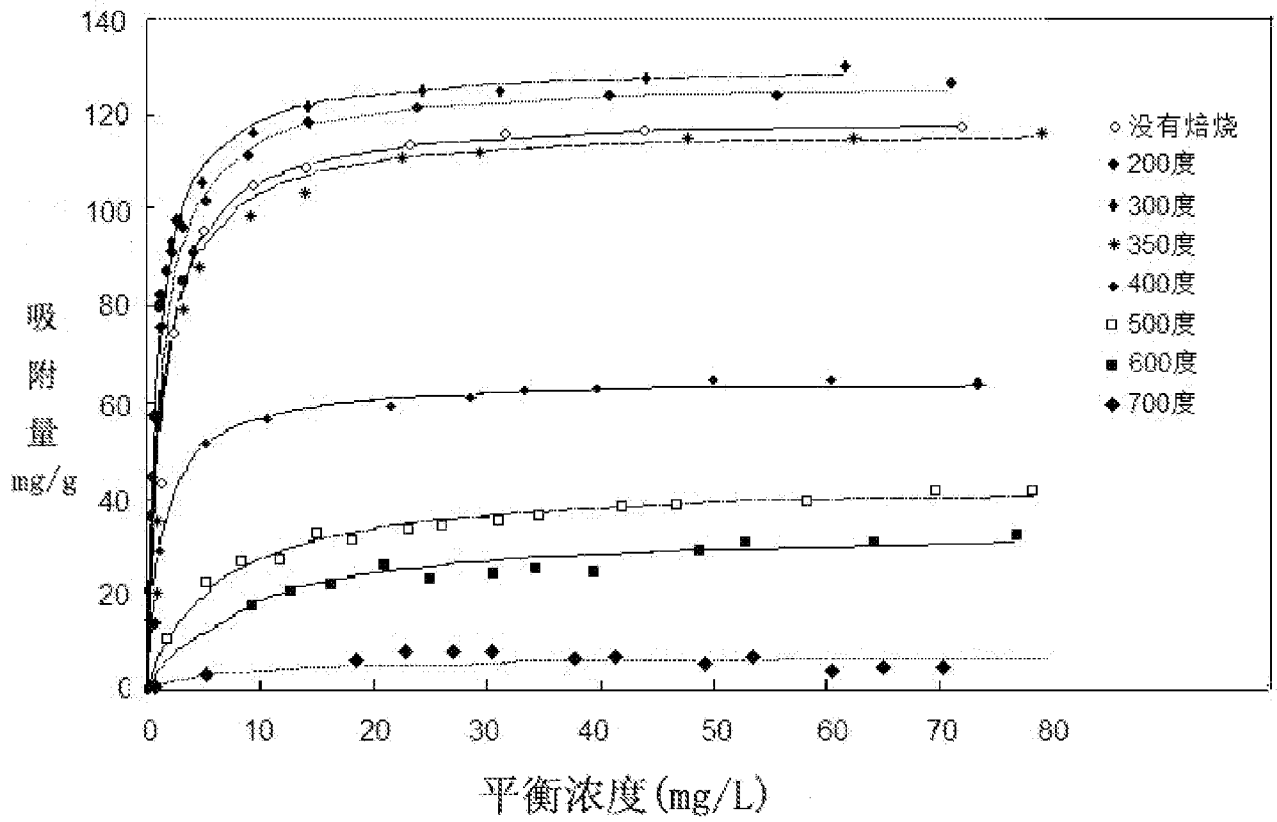


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/074642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J 21/06, G01N 21-, C01N 31/10, C01G 23/047, C01G 23-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, ISI, CNKI, CNPAT: NANOTUBE? OR ((NANO OR MICRO) W (TUBE? OR NOD? OR STRUCTURE? OR FIBRE? OR FIBER? OR WIRE?)) OR MICROTUBE? OR NANONOD? OR NANOSTRUCTURE? OR MICRONODS OR MICROSTRUCTURE OR NANOFIBRE? OR NANOFIBER? OR FIBRA OR MICROFIBRE? OR MICROFIBER? OR NANOWIRE? OR MICROWIRE ? OR TUBULAR, ADSORPT+ OR SORPT+ OR DEGRADAT+ OR PHOTOCHEMICAL OR CATALYS+ OR PHOTOCATALYS+ OR PHOTOCATALYZ+ OR PHOTODEGRADAT?, KRONOS OR TITANIA OR (TITANIUM W (OXIDE OR DIOXIDE OR WHITE)) OR "TIO2" OR METATITANIC OR TITANIC OR TITANATE, HYDROTHERMAL, POLLUTANT OR CONTAMINATOR OR CONTAMINANT OR FOMES OR FOMITE OR (METH?LENE W BLUE) OR (METHYLTHIONINE W CHLORIDE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Li, Zhenhua, Liu, Zhongqing et al., The influence of synthesis temperature on the titania nanotube, <i>Journal of Functional Materials</i> , 2007, vol.38, No.3, pages 485-487	1-4, 6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 Jun.2010 (10.06.2010)	Date of mailing of the international search report 02 Sep. 2010 (02.09.2010)
---	--

Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer XU, Yan Telephone No. (86-10)62084524
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/074642

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Jiagu Yu, et al., Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, vol.249, No.1-2, pages 135-142, ISSN 1381-1169	1-9
A	JP11-83833A(UBE NITTO KASEI CO, et al.) 26 Mar.1999 (26.03.1999) See the whole document	1-9
A	CN1528672A (UNIV QINGHU) 15 Sep. 2004 (15.09.2004) See the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2009/074642

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP11-83833A	26.03.1999	JP3247857B2	21.01.2002
CN1528672A	15.09.2004	CN1258479C	07.06.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/074642

Continuation of: Box A in second sheet

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06 (2006.01) i

G01N 21/00 (2006.01) n

G01N 31/10 (2006.01) n

C01G 23/047 (2006.01) n

A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC:B01J 21/06, G01N 21-, C01N 31/10, C01G 23/047, C01G 23-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNKI, CNPAT: 二氧化钛, 氧化钛, TiO ₂ , 光催化, 光降解, 光分解, 吸附, 降解, 亚甲基蓝, 纳米管, 管, 纳米, 微米, 棒, 纳米结构, 微米结构, 纤维, 纳米线, 微米线, 水热, 焙烧, 烧结, 烧, 钛酸, 钛酸盐, 钛酸钠, 氢氧化钠, 碱, 酸洗		
WPI, EPODOC, ISI: NANOTUBE? OR ((NANO OR MICRO) W (TUBE? OR NOD? OR STRUCTURE? OR FIBRE? OR FIBER? OR FIBRA OR WIRE?)) OR MICROTUBE? OR NANONOD? OR NANOSTRUCTURE? OR MICRONODS OR MICROSTRUCTURE OR NANOFIBRE? OR NANOFIBER? OR MICROFIBRE? OR NANOFIBRA? OR MICROFIBRA? OR MICROFIBER? OR NANOWIRE? OR MICROWIRE ? OR TUBULAR, ADSORPT+ OR SORPT+ OR DEGRADAT+ OR PHOTOCHEMICAL OR CATALYS+ OR PHOTOCATALYS+ OR PHOTOCATALYZ+ OR PHOTODEGRADAT?, KRONOS OR TITANIA OR (TITANIUM W (OXIDE OR DIOXIDE OR WHITE)) OR "TIO2" OR METATITANIC OR TITANIC OR TITANATE, HYDROTHERMAL, POLLUTANT OR CONTAMINATOR OR CONTAMINANT OR FOMES OR FOMITE OR (METH?LENE W BLUE) OR (METHYLTHIONINE W CHLORIDE)		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	李振华、刘中清等, 合成温度对二氧化钛纳米管的影响, 功能材料, 2007 年, 第 38 卷, 第 3 期, 485-487 页	1-4、6
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 10.6 月 2010 (10.06.2010)		国际检索报告邮寄日期 02.9 月 2010 (02.09.2010)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 徐燕 电话号码: (86-10) 62084524

C(续). 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Jiaguo Yu, et al., Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 249 卷, 1-2 期, 135-142 页, ISSN 1381-1169	1-9
A	JP11-83833A (UBE NITTO KASEI CO 等) 26.3 月 1999 (26.03.1999) 参见全文	1-9
A	CN1528672A (清华大学) 15.9 月 2004 (15.09.2004) 参见全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/074642

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP11-83833A	26.03.1999	JP3247857B2	21.01.2002
CN1528672A	15.09.2004	CN1258479C	07.06.2006

续：第 2 页表 A.主题的分类

B01J 21/06 (2006.01) i

G01N 21/00 (2006.01) n

G01N 31/10 (2006.01) n

C01G 23/047 (2006.01) n