



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101422725 B

(45) 授权公告日 2010.07.14

(21) 申请号 200710176732.6

(22) 申请日 2007.11.02

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所  
地址 100080 北京市中关村北二条1号

(72) 发明人 蒋政 朱庆山 杨帆 张涯远  
李洪钟

(74) 专利代理机构 北京市德权律师事务所  
11302

代理人 李伟

(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101037225 A, 2007.09.19, 说明书第1-3页.

WO 2006/030780 A1, 2006.03.23, 摘要.

Chang Houn Rhee et al. Synthesis of nitrogen-doped titanium oxide

nanostructures viaa surfactant-free hydrothermal route. J. Mater. Res. 20 11. 2005, 20(11), 3011-3020.

Hiromasa Tokudome et al. N-doped TiO2 nanotube with visible light activity. Chemistry Letters 33 9. 2004, 33(9), 1108-1109.

James L. Gole et al. Highly efficient formation of visible light tunable Ti2-xNx photocatalysts and their transformation at the nanoscale. J. Phys. Chem. B 108 4. 2003, 108(4), 1230-1240.

审查员 范丽

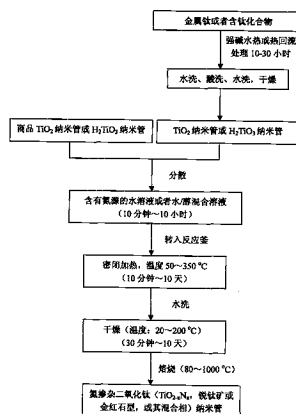
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种可见光响应的氮掺杂二氧化钛纳米管的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种可见光响应的氮掺杂二氧化钛纳米管的制备方法,包括如下步骤:a. 将金属钛或者含钛化合物经过水热或者溶剂热法制备偏钛酸纳米管;b. 将步骤a制备的偏钛酸纳米管或二氧化钛纳米管或者商品偏钛酸纳米管或二氧化钛纳米管分散于含有氮源的水溶液或者含有氮源的水/醇混合溶液中,搅拌或者超声处理10分钟到10小时;c. 将步骤b中得到的浆液转入装有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,密闭加热处理10分钟到10天,反应温度为50-350℃;d. 将步骤c得到的产品经去离子水洗涤、干燥、焙烧制得氮掺杂的二氧化钛纳米管。本发明的氮掺杂二氧化钛纳米管的制备方法简单、清洁环保,适合批量制备、成本低廉、适应性强,制得的氮掺杂二氧化钛纳米管应用广泛。



CN 101422725 B

1. 一种可见光响应的氮掺杂二氧化钛纳米管的制备方法,包括如下步骤:
  - a 将金属钛或者含钛化合物经过水热或者溶剂热法制备偏钛酸纳米管或二氧化钛纳米管;
  - b 将步骤 a 制备的偏钛酸纳米管或二氧化钛纳米管或者商品偏钛酸纳米管或二氧化钛纳米管分散于含有氮源的水溶液或者含有氮源的水 / 醇混合溶液中,搅拌或者超声处理 10 分钟到 10 小时;
  - c 将步骤 b 中得到的浆液转入装有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,密闭加热处理 10 分钟到 10 天,反应温度为 50-350°C;
  - d 将步骤 c 得到的产品经去离子水洗涤、干燥、焙烧制得氮掺杂的二氧化钛纳米管。
2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a 中的金属钛为钛粉、钛棒或钛片。
3. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a 中的含钛化合物包括商品或者合成的二氧化钛、钛的无机盐、钛的醇盐或者偏钛酸。
4. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b 中的氮源为氨水、铵盐或水合肼。
5. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述铵盐为氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、甲酸铵,乙酸铵,碳酸铵,碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸氢铵、氟化铵、溴化铵、硫化铵。
6. 如权利要求 1 至 5 中任一权利要求所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 c 中的反应温度为 80 ~ 180°C。
7. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 d 中的干燥和焙烧在真空、惰性气体或者空气气氛下焙烧,焙烧温度为 80-1000°C。
8. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述焙烧温度为 250 ~ 600°C。
9. 如权利要求 1、2、3、4、5 或 7 中任一项权利要求所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 d 中的干燥温度为 20 ~ 200°C。
10. 如权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于,所述的干燥温度为 60 ~ 120°C。
11. 如权利要求 1、2、3、4、5 或 7 中任一项权利要求所述的制备方法,其特征在于,所述制得的氮掺杂的二氧化钛纳米管的比表面积为 30 ~ 600m<sup>2</sup>/g。
12. 如权利要求 1、2、3、4、5 或 7 中任一项权利要求所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 d 制得的氮掺杂的二氧化钛纳米管用于可见光光催化净化水、气中的污染物、光催化杀菌,太阳能电池,气体传感器或分离膜。

## 一种可见光响应的氮掺杂二氧化钛纳米管的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种二氧化钛纳米管的制备方法,特别是涉及一种可见光响应的氮掺杂的二氧化钛纳米管的制备方法,本发明还涉及该方法制备的二氧化钛纳米管的应用。

### 背景技术

[0002] 二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 无毒、无害、耐酸碱腐蚀,对紫外光有较好的吸收和紫外光光催化活性,因此粉体、膜和整体式等  $\text{TiO}_2$  材料在太阳能的存储与利用、光电转换、光致变色、除臭、杀菌、防霉、自洁及光催化降解大气和水中的污染物等方面得到广泛的应用和研究。 $\text{TiO}_2$  的光电、催化性能主要取决于其晶型、尺寸和半导体带隙能 (Band gap,  $E_g$ )。自然界或合成的  $\text{TiO}_2$  主要有锐钛矿 (anatase)、金红石 (rutile) 和不稳定的板钛矿 (brookite) 等三种主要晶型。根据晶型不同,二氧化钛的半导体带隙能在 3.0 ~ 3.2 左右,只能吸收占太阳光谱中 3 ~ 5% 的紫外部分,而对可见光几乎没有任何吸收。如何提高二氧化钛材料的可见光响应是充分开发太阳能所追求的最重要目标之一,也是近年来的研究热点。此外,  $\text{TiO}_2$  纳米材料 (纳米球、纳米棒、纳米片、纳米线和纳米管等) 由于具有表面效应、小尺寸效应、量子效应、宏观量子隧道效应等特性,从而在光学、电学、力学和磁学等方面表现出不同于宏观材料的特性,尤其受到关注。 $\text{TiO}_2$  纳米管是近年来发展起来的一种新型管状纳米材料,具有比其他纳米  $\text{TiO}_2$  粉体和膜更大的比表面积和发达的孔体积和巨大的应用潜力。目前开发的  $\text{TiO}_2$  纳米管的制备方法主要有溶胶-凝胶法 (sol-gel), 化学气相沉积法 (CVD), 激光烧触法, 电化学法和水热法。尽管上述方法均能成功的制备不同孔径尺寸和长度的  $\text{TiO}_2$  纳米管,然而目前尚未有采用上述方法制备可见光响应的稳定  $\text{TiO}_2$  纳米管的报道,尤其是采用水热或者溶剂热低温氮化合成的锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管尚未见文献报道。

[0003] 为了提高二氧化钛的可见光响应,通常可以通过过渡金属和非金属掺杂和金属、氧化等的负载来实现,但是过渡金属掺杂往往不稳定,而且掺杂会导致“光生电子-空穴 (e-h)”的复合,从而限制了其应用。非金属掺杂的  $\text{TiO}_2$ , 具有更好的稳定性和抗 e-h 复合的能力,受到人们的青睐。2001 年 R. Asahi 等报道可以通过非金属掺杂来提高二氧化钛的可见光响应能力,其中氮掺杂的二氧化钛 ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ) 具有最好的可强光催化活性和稳定性,他们采用高温氨解法和离子注入制备了  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ , 其实验结果和理论计算结果良好吻合 (R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science, 2001, 293 :269-271), 其后大量的文献重复了他们的合成方法并发展多种制备方法。目前  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  的制备方法主要有高温氨解法、水热法和溶剂热法,制备的材料主要是纳米粉体,关于  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管鲜有报道。Ghicov 等采用阳极模板法制备了  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列,随后采取离子注入法制备了  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管阵列,其光电流比  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列高出了 8 倍,但是其合成方法需要特殊的设备 (A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, NanoLetters, 2006, 6, (5), 1080-1082.), 且该纳米管为管径较大 (~ 100nm) 的混合相。最近, Y. Wang 等以  $\text{TiO}_2$  纳米管为钛源,采用高温氨解法制备了  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管,但是所得

材料的管状结构破坏严重,透射电镜照片显示产物为断裂的纳米棒(Yan Wang, Caixia Feng, Zhensheng Jin, Jiwei Zhang, Jianjun Yang and Shunli Zhang, Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2006, 260(1-2):1-3)。迄今,制备均匀、完整的 $TiO_{2-x}N_x$ 纳米管仍是功能材料领域的一大挑战。由于对于大多数可见光光催化和太阳能电池材料等应用需要锐钛矿相或金红石相的二氧化钛,所以制备出单相锐钛矿相或金红石相的 $TiO_{2-x}N_x$ 纳米管具有重要的理论意义和应用价值。

## 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种可见光响应的氮掺杂的二氧化钛纳米管的制备方法,该方法工艺流程简单、清洁环保,适合批量制备、成本低廉、适应性强,制得的氮掺杂的二氧化钛纳米管尺寸和管径均匀可控、热稳定性和可见光活性良好,可广泛应用于功能材料领域。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种可见光响应的氮掺杂的二氧化钛纳米管的制备方法,包括如下步骤:a 将金属钛或者含钛化合物经过水热或者溶剂热法制备偏钛酸纳米管;b 将步骤 a 制备的偏钛酸纳米管或二氧化钛纳米管或者商品偏钛酸纳米管或二氧化钛纳米管分散于含有氮源的水溶液或者含有氮源的水/醇混合溶液中,搅拌或者超声处理 10 分钟到 10 小时,其中醇可以由氯仿、苯、环己烷等极性或非极性溶剂代替,但出于成本和环保的考虑,选取水醇混合溶液;c 将步骤 b 中得到的浆液转入装有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,密闭加热处理 10 分钟到 10 天,反应温度为 50-350℃,优选为 80 ~ 180℃;d 将步骤 c 得到的产品经去离子水洗涤、干燥、焙烧制得氮掺杂的二氧化钛纳米管,产品的化学式为: $TiO_{2-x}N_x$ 。

[0006] 上述制备方法,其中,所述步骤 a 中的金属钛为钛粉、钛棒或钛片;所述含钛化合物包括商品或者合成的二氧化钛、钛的无机盐、钛的醇盐或者偏钛酸。

[0007] 上述制备方法,其中,所述步骤 b 中的氮源为氨水、铵盐或水合肼;所述铵盐为氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、甲酸铵,乙酸铵,碳酸铵,碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸氢铵、氟化铵、溴化铵、硫化铵。

[0008] 上述制备方法,其中,所述步骤 d 中的干燥和焙烧在真空、惰性气体或者空气气氛下焙烧,焙烧温度为 80-1000℃,优选为 250 ~ 600℃;干燥温度为 20 ~ 200℃,优选为 60 ~ 120℃。

[0009] 上述制备方法,其中,所述制得的氮掺杂的二氧化钛纳米管的比表面积为 30 ~ 600 $m^2/g$ 。

[0010] 上述制备方法,其中,所述步骤 d 制得的氮掺杂的二氧化钛纳米管用于可见光光催化净化水、气中的污染物,光催化杀菌,太阳能电池,气体传感器或分离膜。

[0011] 本发明的可见光响应的氮掺杂的二氧化钛纳米管的制备方法,具有如下有益效果:

[0012] 1. 本发明的 $TiO_{2-x}N_x$ 纳米管制备方法制备的 $TiO_{2-x}N_x$ 纳米管的管状结构完整,结晶度高,管径均匀,长径比高,晶相可控;

[0013] 2. 本发明的 $TiO_{2-x}N_x$ 纳米管制备方法为软化学合成方法,工艺简单,易于放大,避免高温氨解技术导致的纳米管的管状结构破坏和烧结;

- [0014] 3. 本发明的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管制备方法为低温合成技术, 节约能源;
- [0015] 4. 本发明的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管制备方法的氮化过程在密闭体系进行, 降低了氨的挥发和对设备的腐蚀, 避免或降低高温氮化过程中带来的  $\text{NO}_x$  污染, 环境效益显著;
- [0016] 5. 本发明制得的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管用途广泛, 可以广泛应用于光催化、光伏器件和气敏元件, 具有优异的稳定性和可见光响应性能。

#### 附图说明

- [0017] 图 1 是氮掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管的制备流程示意图;
- [0018] 图 2A 为实施例一中经氨水  $120^\circ\text{C}$  水热 12 小时合成的前驱物和  $450^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 XRD 谱图;
- [0019] 图 2B 为实施例二中经氯化铵 / 水 / 乙醇  $120^\circ\text{C}$  热处理 3 小时合成的前驱物和  $450^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 XRD 谱图;
- [0020] 图 3A 为实施例一中经氨水  $120^\circ\text{C}$  水热 12 小时及  $450^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 SEM 照片;
- [0021] 图 3B 为实施例二中经氯化铵 / 水 / 乙醇  $120^\circ\text{C}$  热处理 3 小时合成的前驱物及  $450^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 SEM 照片。
- [0022] 图 4A 为实施例一中以氨水  $120^\circ\text{C}$  水热 12 小时合成的前驱物的 TEM 图;
- [0023] 图 4B 为实施例一中  $450^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 TEM 图;
- [0024] 图 4C 为实施例一中  $600^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 TEM 图;
- [0025] 图 4D 为实施例二中经氯化铵 / 水 / 乙醇溶剂  $120^\circ\text{C}$  热处理 3 小时合成的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 TEM 图;
- [0026] 图 4E 为实施例二中  $450^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 TEM 图;
- [0027] 图 5 为实施例一中氮掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管的紫外可见漫反射光谱图;
- [0028] 图 6A 为实施例一中氨水  $120^\circ\text{C}$  水热处理的前驱物的  $\text{N}1s$ -XPS 谱图;
- [0029] 图 6B 为实施例一中  $450^\circ\text{C}$  焙烧的样品的  $\text{N}1s$ -XPS 谱图。

#### 具体实施方式:

- [0030] 如图 1 所示流程制备本发明的氮掺杂二氧化钛纳米管。
- [0031] 实施例一
- [0032] 称取 3.2 克商品锐钛矿  $\text{TiO}_2$ , 加入盛有 10M 的  $\text{NaOH}$  溶液 75mL 中, 剧烈搅拌 30 分钟, 然后转入装有 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 于  $160^\circ\text{C}$  处理 24 小时, 所得白色沉淀经去离子水和 0.2M 的盐酸洗涤致中性, 得到偏钛酸纳米管。将该新制的偏钛酸纳米管分散于氨水中, 超声处理 20 分钟, 之后移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜, 填充度为 80%, 于  $120^\circ\text{C}$  处理 12 小时, 产品取出后经抽滤、水洗后, 将获得的白色沉淀于  $60^\circ\text{C}$  烘干, 之后于  $120^\circ\text{C}$  干燥, 最后分别经  $250 \sim 600^\circ\text{C}$  焙烧处理 2 小时, 得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。经 XRD(X 射线), FESEM(场发射扫描电子显微镜) 和 TEM(透射电子显微镜) 检测表明为锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管。其中  $250^\circ\text{C}$  焙烧处理 2 小时的样品比表面积  $300\text{m}^2/\text{g}$ ,  $450^\circ\text{C}$  焙烧处理 2 小时的样品比表面积  $140\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0033] 前述经氨水  $120^\circ\text{C}$  水热 12 小时合成的前驱物和  $450^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的

XRD 谱图见图 2A, SEM 照片见图 3A; 氨水 120°C 水热 12 小时合成的前驱物的 TEM 图见图 4A, 450°C 焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 TEM 图见图 4B, 600°C 焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 TEM 图见图 4C; 制备的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的紫外可见漫反射光谱图见图 5; 氨水 120°C 水热处理 12 小时的前驱物的 X 射线光电子能谱图 (N1s-XPS) 见图 6A, 450°C 焙烧的样品的 N1s-XPS 谱图见图 6B。

#### [0034] 实施例二

[0035] 称取 3.2 克商品锐钛矿  $\text{TiO}_2$ , 加入盛有 10M 的 NaOH 溶液 75mL 中, 剧烈搅拌 30 分钟, 然后转入装有 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 于 160°C 处理 24 小时, 所得白色沉淀经去离子水和 0.2M 的盐酸洗涤致中性, 得到偏钛酸纳米管。将该新制的偏钛酸纳米管分散于重量分数为 20% 的氯化铵的水 / 醇混合溶液中, 搅拌 7 小时, 移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜, 填充度为 80%, 于 120°C 处理 3 小时, 得到黄色沉淀, 产品取出后经抽滤、水洗后, 于 60°C 烘干, 进而于 120°C 处干燥, 得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。经 XRD, FESEM 和 TEM 检测表明为锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管。纳米管可以进而在惰性气氛下最后分别经 250 ~ 1000°C 焙烧处理, 得到锐钛矿或金红石相的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管或其混合物。

[0036] 经氯化铵 / 水 / 乙醇 120°C 热处理 3 小时合成的前驱物和 450°C 焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 XRD 谱图见图 2B, SEM 照片见图 3B, 经氯化铵 / 水 / 乙醇溶剂热 120°C / 3 小时合成的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 TEM 图见图 4D, 450°C 焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的 TEM 图见图 4E。

#### [0037] 实施例三

[0038] 称取 4 克商品偏钛酸纳米管, 分散于水合肼中, 搅拌 4 小时, 移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜, 填充度为 80%, 于 120°C 处理 12 小时, 产品取出后经抽滤、水洗后, 将获得的白色沉淀于 60°C 烘干, 进而于 120°C 处干燥, 最后分别经 250 ~ 450°C 焙烧处理 2 小时, 得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。经 XRD, FESEM 和 TEM 检测表明为锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管。其中 250°C 焙烧处理 2 小时的样品比表面积  $300\text{m}^2/\text{g}$ , 450°C 焙烧处理 2 小时的样品比表面积  $140\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0039] 实施例四

[0040] 称取 4 克如实施例一法所示自制得的偏钛酸纳米管, 分散于重量分数为 20% 的碳酸铵的水 / 醇混合溶液中, 超声处理 30 分钟, 移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜, 填充度为 80%, 于 350°C 处理 10 分钟, 得到黄色沉淀, 产品取出后经抽滤、水洗后, 于 50°C 烘干, 之后于 100°C 干燥, 得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。经 XRD, FESEM 和 TEM 检测表明为锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管。将纳米管在惰性气氛下最后分别经 250 ~ 1000°C 焙烧处理, 得到锐钛矿或金红石相的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管或其混合物。

#### [0041] 实施例五:

[0042] 称取 4 克商品偏钛酸纳米管, 分散于重量分数为 20% 的乙酸铵的水 / 醇混合溶液中, 搅拌 8 小时, 移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜, 填充度为 80%, 于 150°C 处理 5 小时, 得到黄色沉淀, 产品取出后经抽滤、水洗后, 于室温 20°C 烘干, 进而于 120°C 处干燥, 得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。经 XRD, FESEM 和 TEM 检测表明为锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管。将纳米管在惰性气氛下最后分别经 250 ~ 1000°C 焙烧处理, 得到锐钛矿或金红石相的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管或其混合物。

**[0043] 实施例六**

**[0044]** 称取 4 克如实施例一所制得的偏钛酸纳米管,分散于重量分数为 40% 的浓氨水水 / 乙醇混合溶液中,搅拌 10 小时,移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,填充度为 80%,于 180℃ 处理 12 小时,得到白色沉淀,产品取出后经抽滤、水洗、醇洗后,于 60℃ 烘干,之后于 180℃ 干燥,将获得的白色产物分别经 250 ~ 450℃ 焙烧处理 2 小时,得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。经 XRD, FESEM 和 TEM 检测表明为锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管。

**[0045] 实施例七**

**[0046]** 称取 4 克如实施例一制备的偏钛酸纳米管,将该新制的偏钛酸纳米管分散于 5mol/L 的氨水中,超声处理 20 分钟,移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,填充度为 80%,于 50℃ 处理 10 天,产品取出后经抽滤、水洗后,将获得的白色沉淀于 60℃ 烘干,之后于 120℃ 干燥,最后分别经 250 ~ 700℃ 焙烧处理 2 小时,得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。经 XRD, FESEM 和 TEM 检测表明为锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管。

**[0047] 实施例八**

**[0048]** 称取 4 克如实施例一制备的偏钛酸纳米管,将该新制的偏钛酸纳米管分散于 5mol/L 的氨水中,搅拌 10 小时,移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,填充度为 80%,于 300℃ 处理 20 分钟,产品取出后经抽滤、水洗后,将获得的白色沉淀于 80℃ 烘干,之后于 200℃ 干燥,最后分别经 250 ~ 700℃ 焙烧处理 2 小时,得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。

**[0049] 实施例九**

**[0050]** 称取 4 克如实施例一制得的偏钛酸纳米管,分散于乙醇 (80 体积分数) /  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  重量分数为 15%) 混合溶液中,搅拌 10 分钟,然后移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,填充度为 80%,于 80℃ 处理 5 天,得到白色沉淀,产品取出后经抽滤、水洗、醇洗后,于 60℃ 烘干,之后于 120℃ 干燥 10 小时,将获得的白色产物分别经 250 ~ 650℃ 焙烧 2 小时,得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。

**[0051] 实施例十**

**[0052]** 称取 4 克如实施例一制得的偏钛酸纳米管,分散于乙醇 (80 体积分数) /  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  重量分数为 20%) 混合溶液中,超声 10 分钟,然后移入 100mL 容积的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,填充度为 80%,于 60℃ 处理 10 天,得到白色沉淀,产品取出后经抽滤、水洗、醇洗后,于 60℃ 烘干,进而于 120℃ 干燥 10 小时,将获得的白色产物分别经 80 ~ 650℃ 焙烧 2 小时,得到系列浅黄色的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管产物。

**[0053] 实施例十一****[0054]  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的光催化分解亚甲基蓝水溶液脱色**

**[0055]** 称取实施例一中所所述的 450℃ 焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管 100mg,分散于 200mL 的 10ppm 的亚甲基蓝水溶液中,在磁力搅拌下,经 254nm 紫外光照射 (10W),亚甲基蓝在 5 分钟内分解完毕。若以 365nm 的紫外光照射 (22W),亚甲基蓝在 25 分钟内分解完毕。若以 420 的可见光照射 (300W),亚甲基蓝在 120 分钟内分解完毕。

**[0056] 实施例十二****[0057]  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管的光催化分解甲基橙水溶液脱色**

**[0058]** 称取实施例一中所所述的 450℃ 焙烧的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米管 100mg,分散于 200mL 的 10ppm

的甲基橙水溶液中,在磁力搅拌下,经 254nm 紫外光照射 (10W),甲基橙在 15 分钟内分解完毕。若以 365nm 的紫外光照射 (22W),甲基橙在 40 分钟内分解完毕。若以 420nm 的可见光照射 (300W),甲基橙在 180 分钟内分解完毕。

[0059] 实施例十三

[0060]  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$  纳米管的光催化灭菌

[0061] 称取实施例三中所述的 250℃ 焙烧的  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$  纳米管 100mg,以高压汞灯为光源,采用光学可见光滤光片过滤紫外部分,实际光催化应用光源波长为 410-450nm,光强  $110 \mu \text{m}/\text{m}^2$ ,该纳米管的大肠杆菌杀灭率超过 90%,而同样条件下,商品二氧化钛 P25 几乎没有灭菌活性。而在 254nm 紫外线照射下,二者活性相当。

[0062] 实施例十四

[0063]  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$  纳米管的光伏应用

[0064] 将实施例三中所述的 450℃ 焙烧的  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$  纳米管采用 Doctor Blade 的方法制备染料敏化的太阳能电池片,其光电转化效率可达 5% 以上,而染料敏化纳米商品锐钛矿二氧化钛的太阳能电池片的光电转化效率仅为 3%。



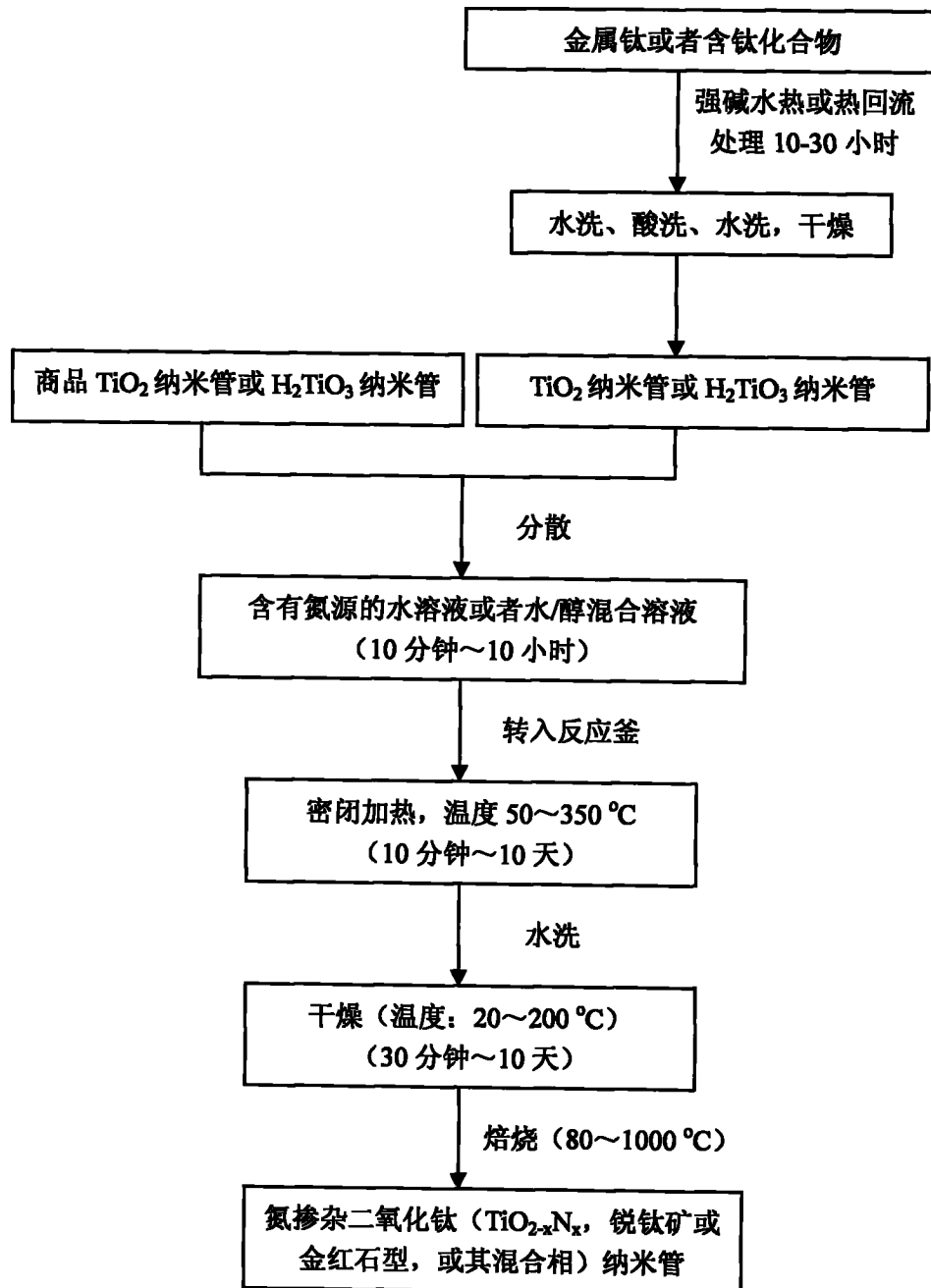


图 1

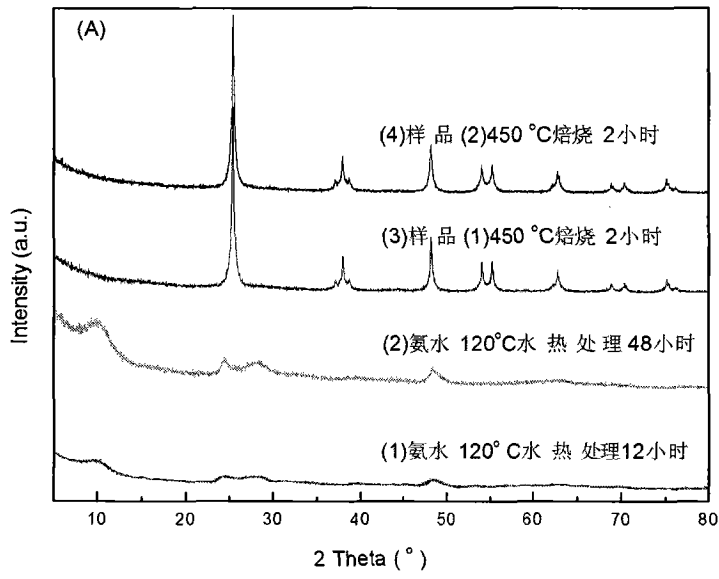


图 2A

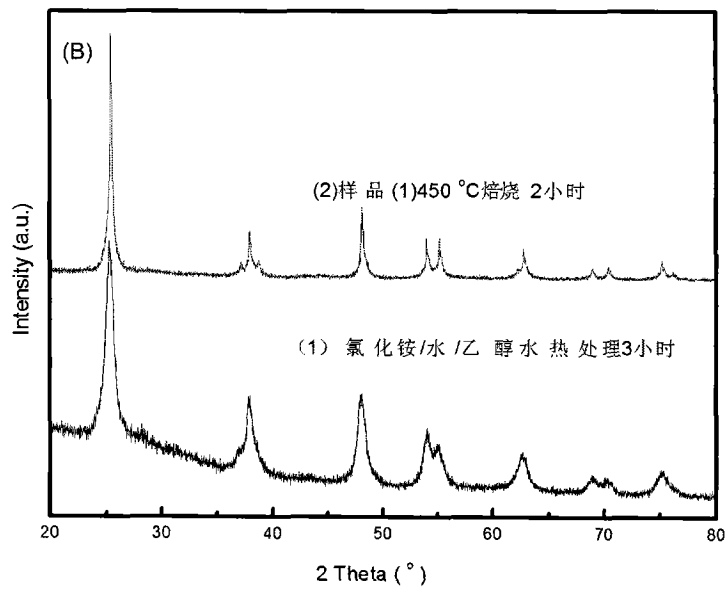


图 2B

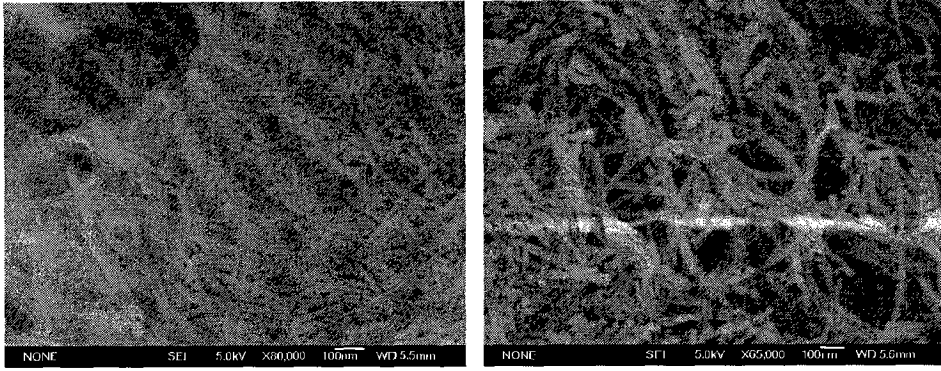


图 3A

图 3B

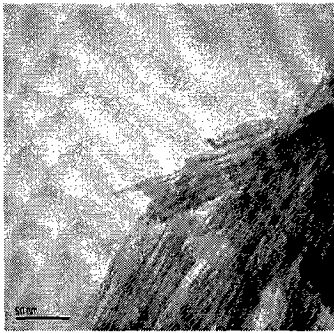


图 4A

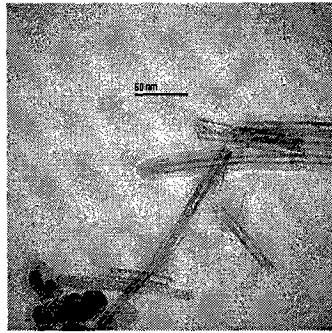


图 4B

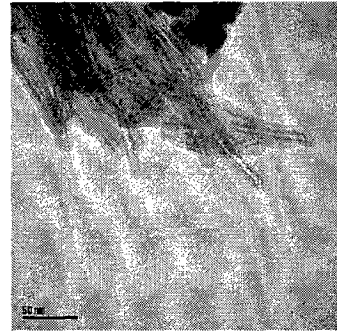


图 4C

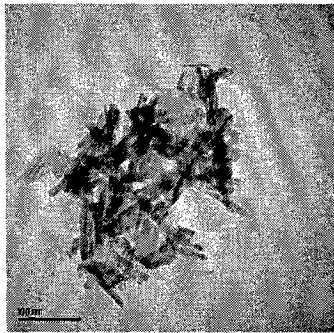


图 4D

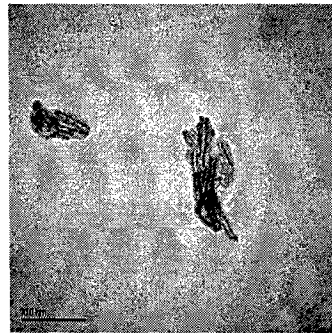


图 4E

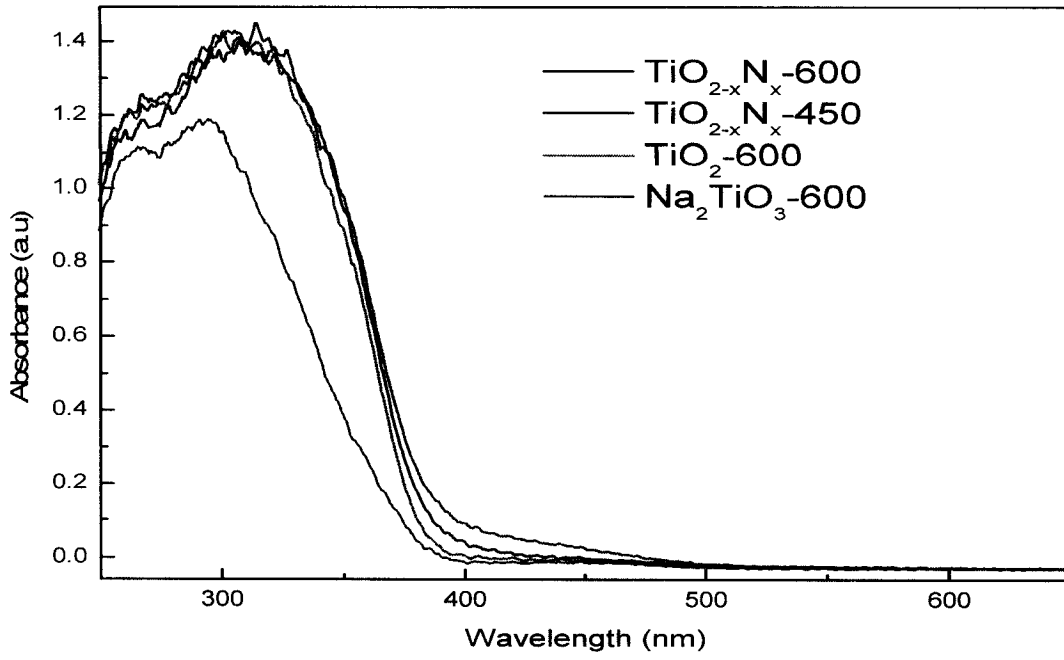


图 5

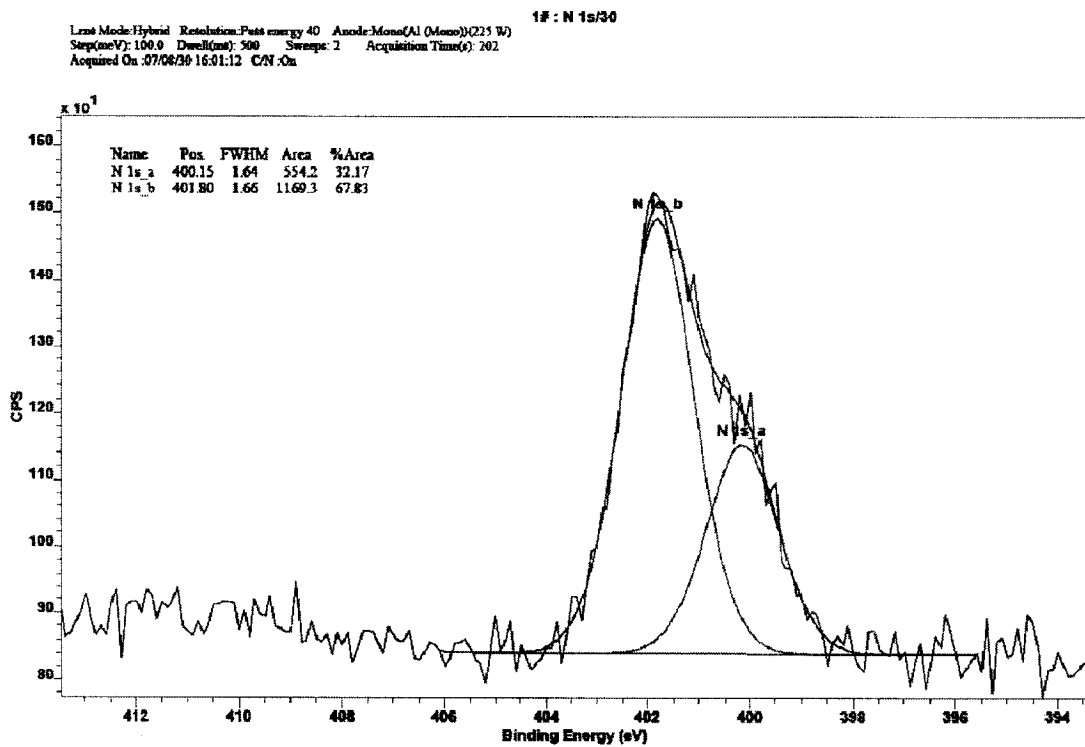


图 6A

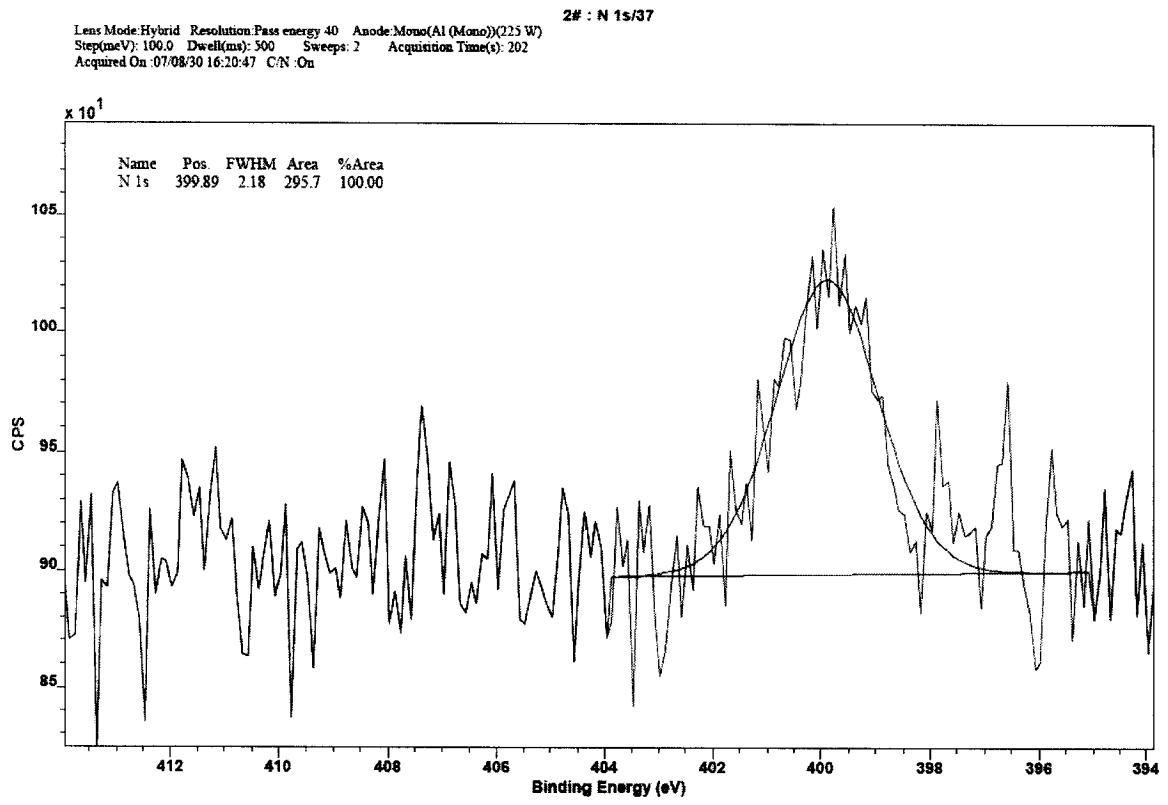


图 6B