

(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
2022 年 10 月 27 日 (27.10.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/222997 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01G 23/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
C01G 23/047 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/088184
- (22) 国际申请日: 2022 年 4 月 21 日 (21.04.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110444234.5 2021年4月23日 (23.04.2021) CN
- (71) 申请人: 李彦军 (LI, Yanjun) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市常熟市东南街道东湖京华苑京珠苑6幢2004室, Jiangsu 215500 (CN)。赵远云 (ZHAO, Yuanyun) [CN/CN]; 中国广东省东莞市大岭山凯德路1号山湖花园7栋1401室, Guangdong 523000 (CN)。
- (72) 发明人: 赵远云 (ZHAO, Yuanyun); 中国广东省东莞市大岭山凯德路1号山湖花园7栋1401室, Guangdong 523000 (CN)。李彦军 (LI, Yanjun); 中国江苏省苏州市常熟市东南街道东湖京华苑京珠苑6幢2004室, Jiangsu 215500 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市兰锋盛世知识产权代理有限公司 (SHENZHEN LANFENG SHENGSHI

INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省深圳市宝安区西乡街道盐田社区金海路汇潮科技大厦1301, Guangdong 518000 (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING NANO-TITANATE, NANO-TITANIC ACID AND NANO-TiO₂ COMPRISING EMBEDDED NANOPARTICLES AND METHOD FOR PREPARING METAL NANOPARTICLES

(54) 发明名称: 含有嵌生纳米颗粒的纳米钛酸盐、纳米钛酸、纳米TiO₂的制备方法及金属纳米颗粒的制备方法

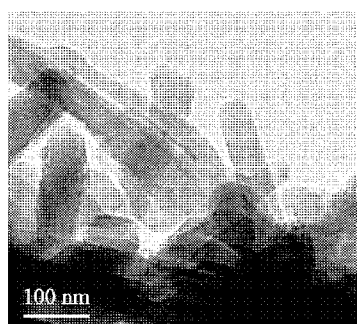


图 2

(57) **Abstract:** In the present application, a Ti-T alloy in which a component element A is obtained by means of solid solution is used as a titanium source, and the Ti-T alloy solution in which the component element A is obtained by means of solid solution reacts with an alkali solution under a certain condition to realize the atmospheric pressure and efficient preparation of nano-titanate comprising embedded A nanoparticles, nano-titanic acid comprising embedded A nanoparticles, and TiO₂ comprising embedded A nanoparticles. In combination with subsequent treatment, the efficient and low-cost preparation of a titanate nanotube comprising embedded A nanoparticles, a nano-titanic acid nanotube comprising embedded A nanoparticles, and a TiO₂ nanotube/rod comprising embedded A nanoparticles is further realized. In addition, a nano-titanate matrix or a nano-titanic acid substrate is removed by means of an acid solution. The present application further provides a method for preparing A metal nanoparticles. The preparation methods provided by the present application have the advantages of simple process, easy operation, high efficiency and low costs, and the prepared products have good application prospects in the fields of polymer-based nanocomposites, ceramic materials, catalytic materials, photocatalytic materials, hydrophobic materials, sewage degradation materials, sterilization coatings, anticorrosive coatings, marine coatings, and the like.

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本申请采用固溶有A组元元素的Ti-T合金为钛源，一定条件下将固溶有A组元元素的Ti-T合金与碱溶液反应，实现了含有嵌生A纳米颗粒的纳米钛酸盐、含有嵌生A纳米颗粒的纳米钛酸、以及含有嵌生A纳米颗粒的 TiO_2 的常压、高效制备。结合后续处理，进一步实现了含有嵌生A纳米颗粒的钛酸盐纳米管、含有嵌生A纳米颗粒的钛酸纳米管，以及含有嵌生A纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的高效低成本制备。此外，通过酸溶液去除纳米钛酸盐基体或纳米钛酸基体，本申请还提供了一种A金属纳米颗粒的制备方法。本申请的制备方法具有工艺简单、易于操作、高效、成本低的特点，所制备产物在包括聚合物基纳米复合材料、陶瓷材料、催化材料、光催化材料、疏水材料、污水降解材料、杀菌涂层、防腐涂料、海工涂料等领域具有很好的应用前景。

含有嵌生纳米颗粒的纳米钛酸盐、纳米钛酸、纳米 TiO_2 的制备方法及其金属纳米颗粒的制备方法

技术领域

本发明涉及纳米材料技术领域，主要涉及一种含有嵌生纳米颗粒的纳米钛酸盐、含有嵌生纳米颗粒的纳米钛酸、以及含有嵌生纳米颗粒的 TiO_2 的制备方法与用途；同时，本发明还涉及一种金属纳米颗粒的制备方法。

背景技术

目前，制备纳米钛酸盐、纳米钛酸与纳米二氧化钛的主要方法为强碱水热法。但该反应需要采用高压反应容器，一般以无定型纳米 TiO_2 和高浓度强碱（如 NaOH 溶液）为原料，在高温条件下进行长时间的水热合成，反应得到纳米钛酸盐（如纳米钛酸钠），经过中和酸洗后一般得到钛酸纳米管。例如，2001 年有文献报道称，通过工业锐钛矿型 TiO_2 和 10mol/L 氢氧化钠溶液为原料，在 130°C 条件下，与高压反应容器中水热反应 72h 后，将产物水洗至中性，可以得到管长为几十到几百纳米，内径为 5.3nm 的钛酸纳米管。其它文献上报道的钛酸钠的制备方法还包括：将 NaOH 、 TiO_2 按照计量关系称量后移入聚四氟乙烯高压反应釜内，混合后在 230°C 温度下保温 48h 至 96h，待冷却至室温后取出、洗涤、干燥后获得纳米钛酸钠，并进一步酸洗得到纳米钛酸。由此可见，传统的强碱水热法的特点在于：1）以 TiO_2 为钛原料；2）在高压反应容器中进行，需要密闭高压条件；3）在较高温度进行；4）需要很长的反应时间；5）得到的产物一般为管状纳米钛酸盐或者管状纳米钛酸。这些特点，尤其是采用昂贵的纳米级 TiO_2 为钛原料，需要高压密闭环境与极长的反应时间，所需时间甚至以天计算。这严重增加了生产成本并降低了生产效率，也阻碍了纳米钛酸盐、纳米钛酸、及纳米二氧化钛的大规模制备与应用。

掺杂纳米颗粒对纳米钛酸盐、纳米钛酸的功能性应用具有非常重要的影响。目前掺杂常用的方法主要是通过制备纳米钛酸盐、纳米钛酸或纳米 TiO_2 之后，再将通过别的方法制备的主要由掺杂元素组成的纳米颗粒与纳米钛酸盐、纳米钛酸或纳米 TiO_2 物理混合掺杂。但这种机械物理混合的方式，掺杂纳米颗粒主要通过范德华力吸附在一起，很容易造成掺杂纳米颗粒的脱落，从而造成性能的不稳定。因此，将需要掺杂的纳米颗粒内嵌固定在纳米钛酸盐、纳米钛酸或纳米 TiO_2 基体中并提高复合材料的优异性能，就显得非常必要。

纳米金属颗粒由于具有特殊的表面效应、量子尺寸效应，量子隧道效应以及库仑阻塞效应等，在光学、电学、磁学、催化等方面表现出诸多与传统材料不同的奇特性能，因此被广泛地应用于光电子器件、吸波材料、高效催化剂等多个领域。目前，纳米金属颗粒的制备方法从物质的状态分有固相法、液相法和气相法。固相法主要有机械粉碎法、超声波粉碎法、热分解法、爆炸法等。液相法主要有沉淀法、醇盐法、羰基法、喷雾热干燥法、冷冻干燥法、电解法、化学凝聚法等。气相法主要有气相反应法、等离子体法、高温等离子体法、蒸发法、化学气相沉积法等。虽然纳米金属颗粒的制备方法有很多种，但每种方法都有一定的局限性，尤其难以规模化量产等。因此，开发新的可以规模化生产的金属纳米颗粒的制备方法就具有重要的意义。

发明内容

基于此，有必要针对上述问题，提供一种工艺简单、条件温和且适合大规模生产的含有嵌生纳米颗粒的纳米钛酸盐、纳米钛酸、及纳米 TiO_2 的制备方法，以及一种金属纳米颗粒的制备方法；所述发明内容依序包含二十个方面，具体为：

其一方面，一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤制备：

步骤一，提供初始合金，所述初始合金包含 T 类元素、Ti 与 A 组元元素，且初始合金的相组成主要由固溶有 A 组元元素的 T-Ti 金属间化合物组成；其中，T 类元素包含 Al、Zn 中的至少一种，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 组元元素中含有 Ag 时，Ag 在 A 组元元素中的原子百分比含量低于 50%；

步骤二，将所述初始合金与温度为 T_1 的碱溶液反应，反应过程中反应界面以大于 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率由初

始合金表面向内推进，且反应界面处的初始合金通过析氢脱 T 反应发生纳米碎化，并同时经形状与成分重构生成含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物；其中， $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$ ， $T_{f\text{溶液}}$ 为常压下所述参与反应碱溶液的沸点温度；

步骤三，将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度自 T_1 降低并收集含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料；其中，A 纳米颗粒包括 A 组元素纳米颗粒、A 组元素氧化物纳米颗粒中的至少一种。

进一步地，所述薄膜材料，宏观上看是粉体材料形貌，微观上观察其由大量二维薄膜组成。

进一步地，所述薄膜材料，宏观上看是粉体材料形貌，微观上观察其由大量单片二维薄膜分散或缠结组成，其结构与通过传统脱合金反应形成的纳米多孔结构完全不同；传统通过脱合金反应得到的纳米多孔结构由三维网状系带连接构成一个整体，其整体的外观形貌与脱合金反应前的初始合金的外观形貌基本一致；

进一步地，所述二维薄膜材料，是指材料的最小单元（如单片薄膜）的面积较大，而其厚度方向上的尺寸远远小于面积方向上两个维度尺寸的材料，且其厚度不超过 10nm。

进一步地，所述嵌生，是指原位嵌生生成的一种形成方式，即所述嵌生 A 纳米颗粒在纳米钛酸盐薄膜生成的同时生成，使得嵌生 A 纳米颗粒在空间位置上通过部分或者全部镶嵌的方式与纳米钛酸盐薄膜结合，且不依靠外加或者外混的方式使其镶嵌在其中。

所述步骤一中，

进一步地，所述 T 类元素包含 Al；进一步地，T 类元素为 Al；

进一步地，所述 T 类元素包含 Zn；进一步地，T 类元素为 Zn；

进一步地，所述 T 类元素包含 Al 与 Zn；

进一步地，A 组元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu 中的至少一种；且 A 组元素中含有 Ag 时，Ag 在 A 组元素中的原子百分比含量低于 50%；

进一步地，A 组元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Cu 中的至少一种；

进一步地，所述 A 组元素包含 Au、Cu 中的至少一种；

进一步地，所述固溶，包括间隙固溶与置换固溶方式；

进一步地，所述固溶有 A 组元素的 T-Ti 金属间化合物，是指 A 组元素以间隙原子的方式存在于 T-Ti 金属间化合物的晶格间隙中，或 A 组元素以置换原子的方式置换 T-Ti 金属间化合物晶格中的 T 原子位置或 Ti 原子位置；

进一步，所述 T 指代 T 类元素，为 T 类元素的简写，T 代表 Al、Zn、AlZn 中的任意一种，且 AlZn 中 Al 与 Zn 的比例不限；

进一步地，以 C_A/C_{Ti} 代表初始合金中固溶于 T-Ti 金属间化合物中的 A 组元素与 Ti 的摩尔比含量，则 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ ；进一步地， $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.20$ ；进一步地， $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.10$ ；

进一步地，所述初始合金通过将含有 T 类元素、Ti 与 A 组元素的熔体凝固制备，在合金凝固过程中形成包含有 T-Ti 金属间化合物的凝固组织；A 组元素主要固溶在 T-Ti 金属间化合物中。

进一步地，T-Ti 金属间化合物与 Ti-T 金属间化合物等同；

进一步地，所述初始合金熔体凝固的速率为 $1\text{K/s} \sim 10^7\text{K/s}$ ；

进一步地，所述初始合金的相组成主要由固溶有 A 组元素的 T-Ti 金属间化合物组成；

进一步地，所述 T-Ti 金属间化合物包括 T_3Ti 、 T_2Ti 、 TTi 金属间化合物中的至少一种；

进一步地，所述 T-Ti 金属间化合物包括 Al_3Ti 、 Al_2Ti 、 $AlTi$ 金属间化合物中的至少一种；

进一步地，所述初始合金包含固溶有 A 组元素的 T_3Ti 、 T_2Ti 、 TTi 金属间化合物中的至少一种；

进一步地，所述初始合金包含固溶有 A 组元素的 Al_3Ti 、 Al_2Ti 、 $AlTi$ 金属间化合物中的至少一种；

进一步地，所述初始合金主要包括固溶有 A 组元素的 Al_3Ti 、 Al_2Ti 、 $AlTi$ 金属间化合物中的某一种；

作为优选之一，所述初始合金主要由固溶有 A 组元素的 Al_3Ti 金属间化合物组成；

作为优选之二，所述初始合金主要由固溶有 A 组元素的 Al_2Ti 金属间化合物组成；

作为优选之三，所述初始合金主要由固溶有 A 组元素的 $AlTi$ 金属间化合物组成；

作为优选，所述初始合金中 T 的原子百分含量小于等于 75%；

作为优选, 所述初始合金中 T 的原子百分含量小于 70%;

作为优选, 所述初始合金中 Al 的原子百分含量小于等于 75%;

作为优选, 所述初始合金中 Al 的原子百分含量小于 70%;

作为优选, 所述初始合金中不包含 T 相;

作为优选, 所述初始合金中不包含 Al 相;

根据 Al-Ti 相图, 当 Al-Ti 合金中 Al 的原子百分含量超过 75%时, 合金凝固组织中一般含有 Al 相; 当 Al-Ti 合金中 Al 的原子百分含量低于 75%时, 合金凝固组织中一般不含有 Al 相;

根据相图, 当合金中含有 $TiAl_2$ 的时候, 其可以与 $TiAl$ 相或 $TiAl_3$ 相共存, 但不能与 Al 相共存, 因此含有 $TiAl_2$ 的合金中不可能含有 Al 相;

进一步地, 所述 T-Ti 金属间化合物是指该金属间化合物的相组成为 T-Ti 金属间化合物相, 即所述 T-Ti 金属间化合物的 XRD 物相分析结果为 T-Ti 金属间化合物, 包括 T_3Ti 、 T_2Ti 、 TTi 金属间化合物相结构。此时, T-Ti 金属间化合物除了包含 T、Ti 之外, 还可以包含其它元素, 如固溶的 A 组元元素;

进一步地, 由于 T-Ti 金属间化合物有较固定的元素配比关系, 因此, 可以根据确定的 T-Ti 金属间化合物的组成, A 组元元素的组成, 以及 A 组元元素与 Ti 的摩尔比, 大致得到初始合金的主要成分配比;

例如, Al_3Ti 金属间化合物中固溶有 Au, 且 $C_{Au}:C_{Ti}=0.04$ 时, 初始合金的平均成分大致为 $Al_{74.258}Ti_{24.752}Au_{0.99}$;

进一步地, 所述初始合金的形状在三维方向上任一维度的平均尺寸均大于 $4\mu m$;

进一步地, 所述初始合金的形状在三维方向上任一维度的平均尺寸均大于 $10\mu m$;

进一步地, 所述初始合金的形状在三维方向上任一维度的平均尺寸均大于 $15\mu m$;

进一步地, 所述初始合金为粉末状或者条带状, 且粉末颗粒或者条带在三维方向上至少有一维的尺寸小于 5mm;

进一步地, 所述初始合金粉末颗粒或者条带在三维方向上至少有一维的尺寸小于 1mm;

进一步地, 所述初始合金粉末颗粒或者条带在三维方向上至少有一维的尺寸小于 $500\mu m$;

作为优选, 所述初始合金粉末颗粒或者条带在三维方向上至少有一维的尺寸小于 $200\mu m$;

作为优选, 所述初始合金粉末颗粒或者条带在三维方向上至少有一维的尺寸小于 $50\mu m$;

进一步地, 当初始合金为条带状时, 可以通过包括熔体甩带法的方法制备;

进一步地, 当初始合金为粉末状时, 可以通过铸造法制备体积较大的初始合金铸锭, 然后将其破碎成初始合金粉末。

所述步骤二中,

进一步, 所述 T 指代 T 类元素, 为 T 类元素的简写, T 代表 Al、Zn、AlZn 中的任意一种, 且 AlZn 中 Al 与 Zn 的比例不限;

进一步地, 所述析氢脱 T 反应, 是指初始合金与温度为 T_1 的碱溶液反应时, T 被碱溶解变成盐进入溶液, 同时释放氢气的反应;

进一步地, 所述碱溶液包含 NaOH、KOH、LiOH、RbOH、 $Ba(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ 溶液中的至少一种;

进一步地, 所述碱溶液中的溶剂包含水; 作为优选, 所述碱溶液中的溶剂为水;

进一步地, 所述碱溶液中碱的浓度为 5.1~25mol/L;

作为优选, 所述碱溶液中碱的浓度为 5.1~15mol/L;

作为优选, 所述碱溶液中碱的浓度为 7~15mol/L; 作为进一步优选, 所述碱溶液中碱的浓度为 7~12mol/L;

作为进一步优选, 所述碱溶液中碱的浓度为 10~15mol/L;

进一步的, 所述碱的浓度指碱中 OH^- 的浓度;

进一步地, 与初始合金反应的碱溶液中的碱为过量剂量, 碱溶液的体积为初始合金体积的 5 倍以上, 从而可以使得反应一直在较高的碱浓度下进行;

进一步地, 碱溶液的体积为初始合金体积的 10 倍以上; 进一步地, 碱溶液的体积为初始合金体积的 20 倍以上;

进一步地, 所述碱溶液的温度即为初始合金与碱溶液的反应温度;

进一步地, 一定的碱浓度条件下, 所述碱溶液的温度 T_1 只要能够保证析氢脱 T 反应过程中反应界面以不低

于 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率由初始合金表面向内推进, 且反应过程中初始合金可以通过析氢脱 T 反应发生纳米碎化即可, 即通过析氢脱 T 反应速率或析氢脱 T 反应时间 (因为反应速率与初始合金尺寸确定, 则反应时间即确定; 析氢脱 T 反应时间即肉眼观察不到反应产生气体所需要的时间) 与反应效果来确定碱溶液的温度 T_1 与浓度; 因此, 当采用反应速率的值限定反应条件后, 也就同时间地限定了碱溶液的温度 T_1 值与浓度值范围。

进一步地, $2\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率即为反应过程中初始合金可以通过析氢脱 T 反应发生纳米碎化的临界反应速率;

进一步地, 所述发生纳米碎化, 是指初始合金经析氢脱 T 反应碎化成三维方向上至少有一维的尺寸小于 500nm 的单个中间产物或产物;

进一步地, $T_1 \geq 60^\circ\text{C}$;

进一步地, 所述初始合金与碱溶液的反应在常压或高压下进行;

进一步地, 所述初始合金与碱溶液的反应在密闭容器内进行;

在密闭容器下, 当容器内的压力超过一个大气压力, 即为高压; 同时, 如果容器内反应产生的气体不能排出, 也能形成额外高压。

进一步地, 在密闭容器内进行反应时, 初始合金与碱溶液首先在密闭容器内分开放置, 当碱溶液温度达到设定的反应温度时, 再将初始合金与碱溶液接触, 进行反应。

进一步地, 在密闭容器内, 碱溶液的温度可以超过其常压下的沸点温度;

进一步地, 所述初始合金与热碱溶液的反应在常压下进行;

进一步地, 所述常压, 是指不使用密闭容器情况下的大气环境气压; 此外, 如果容器密闭不严, 虽然容器内压力稍高于完全敞开的环境压力, 但由于其也属于非密闭环境, 此时的压力也属于常压的范畴。

进一步地, 所述反应在常压环境下进行, 常压一般指 1 个标准大气压, 此时对应水的沸点为 100°C ; 当水中溶有碱时, 1 个标准大气压下碱的水溶液的沸点温度要高于 100°C , 且碱的浓度越高, 则其沸点越高。例如, 摩尔浓度 5.1mol/L 氢氧化钠水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 108°C ; 摩尔浓度 7mol/L 氢氧化钠水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 112°C ; 摩尔浓度 10mol/L 氢氧化钠水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 119°C ; 摩尔浓度 12mol/L 氢氧化钠水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 128°C ; 摩尔浓度 15mol/L 氢氧化钠水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 140°C ; 摩尔浓度 17mol/L 氢氧化钠水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 148°C ; 摩尔浓度 20mol/L 氢氧化钠水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 160°C ; 摩尔浓度 25mol/L 氢氧化钠水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 180°C ; 摩尔浓度 10mol/L 氢氧化钾水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 125°C ; 摩尔浓度 12mol/L 氢氧化钾水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 136°C ; 摩尔浓度 15mol/L 氢氧化钾水溶液, 沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 约为 150°C ;

进一步地, $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$, $T_{f\text{溶液}}$ 为常压下所述参与反应碱溶液的沸点温度;

进一步地, $66^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $71^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $76^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $81^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $86^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $91^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $96^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $100^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $100^\circ\text{C} < T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $101^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $105^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $101^\circ\text{C} \leq T_{f\text{溶液}} - 5^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $101^\circ\text{C} \leq T_{f\text{溶液}} - 2^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

作为进一步优选, 所述碱溶液的温度为 $T_{f\text{溶液}}$, 即 $T_1 = T_{f\text{溶液}}$;

由于反应溶液在常压下所能加热到的最高温度为其沸点温度 ($T_{f\text{溶液}}$), 当温度达到该温度后, 继续加热, 溶液的温度也不会升高。因此, 沸点温度的控制最为容易、简单、精确。而且, 相同条件下沸点温度反应所需的反应时间也比沸点以下其它温度反应所需反应时间更短, 产物产率与效率也最高;

进一步地, 当 $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 100^\circ\text{C}$ 时, 所述碱溶液包含 KOH;

进一步地, 当 $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 100^\circ\text{C}$ 时, 所述碱溶液中 KOH 的浓度不低于 2mol/L ; 此时, 其它 OH⁻ 可以通过其它碱提供, 以保证总的 OH⁻ 浓度达到 5.1mol/L 以上;

进一步地, 当 $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 100^\circ\text{C}$ 时, 所述碱溶液主要由 KOH 水溶液组成;

进一步地, 当 $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 100^\circ\text{C}$ 时, 所述碱溶液为 KOH 水溶液;

由于 T 类元素 (Al、Zn) 为两性金属, 其可以和热的浓碱溶液中的氢氧根反应变成 T 盐, 并溶于溶液中, 同

时剧烈释放氢气；因此可以通过 T 与碱溶液反应脱除初始合金中的 T，初始合金中剩余的 A 组元元素与 Ti 则进一步与碱溶液相互作用并同时发生一系列的变化，包括 Ti 原子的扩散重排以及其与 A 组元元素、氢、氧、OH⁻、碱中阳离子的相互作用，并通过形状与成分重构生成含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜。

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物即为后续步骤三所述的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜组成的聚集体；

进一步地，所述初始合金与碱溶液在 $60^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq T_{f\text{溶液}}$ 反应，对微观形貌为二维薄膜状产物的制备非常重要。在某一个对比实施例中，常压下，当固溶 Au 的 TiAl₃ 金属间化合物初始合金粉末与 10mol/L 且为 35°C 的 NaOH 溶液反应 2h，反应前后原初始合金粉末的形状大致不变，仍然为原破碎状且具有棱角的粉末状颗粒，且其微观结构上也不生成大量的单片二维薄膜状产物，而是生成纳米多孔结构的钛酸盐或纳米多孔结构的钛，且这种纳米多孔结构通过三维网状链接的方式构成与原合金粉末形状一致的外观形貌，其粒径大小仍然为初始合金粉末相当的大小，主要为数微米或者数十微米级。因此，室温附近的较低温度下所发生的初始合金与碱溶液的反应与本发明在 $60^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq T_{f\text{溶液}}$ ，尤其是该温度区间高温段的反应完全不同，产物形貌也完全不同。

具体来说，当反应温度取 $60^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq T_{f\text{溶液}}$ 温度区间的低值范围 $60^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq 100^{\circ}\text{C}$ ，且碱溶液主要由 NaOH 水溶液组成时，所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜目标产物的产率较低。但当碱溶液中含有 KOH，且含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜基体包含纳米钛酸钾薄膜基体时，可以大幅提高产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的产率；例如，当碱溶液主要由 KOH 水溶液组成，反应温度为 60°C 时，所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 50%；当反应温度为 71°C 时，所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 65%；当反应温度为 81°C 时，所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 75%；当反应温度为 91°C 时，所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 85%；当反应温度为 96°C 时，所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 90%；

当反应温度取 $60^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq T_{f\text{溶液}}$ 温度区间高值范围 $100^{\circ}\text{C} < T_i \leq T_{f\text{溶液}}$ 时，无论碱的种类变化，所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的产率均很高，且产物形貌与原初始合金粉末颗粒或条带形状完全不同；例如，当反应温度高于 101°C 时，可以得到高的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的产率，其产率一般为 95%~100%；当反应温度取常压下碱溶液沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 时，可以得到最高的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜产率，其产率一般为 99%~100%；

特别地，当反应在常压下，且在碱溶液沸点温度发生时，反应体系的溶液组成具有明显的特殊变化，具体表现在：在碱溶液沸点温度以下温度区间，溶剂主要以液态水存在，反应体系状态很普通；但在碱溶液沸点温度或者沸点温度附近，溶剂中除了液态水与沸腾产生的气态水外，还包含正在发生由液态水向气态水转变的临界态水。而且，由于溶液中反应物及在先生成纳米尺度反应产物的存在，根据异质形核原理，其提供了大量沸腾汽化的质点，从而使得反应体系处于全面沸腾汽化的特殊环境。在这一特殊环境下，水中溶解的大气环境气体（氧气、氮气）的含量与状态也极为特殊（因为沸腾水蒸气、T 和碱反应生成的氢气的大量出现，改变了水中溶解气体的饱和分压条件）。同时，固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物与浓碱溶液反应，在脱掉合金中 T 的过程中会生成的大量氢气，这些短时生成的氢气以及大量异质形核沸腾汽化产生的水蒸汽作用于析氢脱 T 反应界面，其引起的剧烈冲胀作用会进一步促进反应界面初始合金的持续纳米碎化及形状与成分重构过程；而溶于碱溶液中的 T 盐也会改变反应溶液体系的物质组成。这些沸点温度下溶液的诸多特征都为反应提供了一个非常特殊的反应环境。在这一特殊的反应环境条件下，将会发生特殊的反应过程，使初始合金通过析氢脱 T 反应发生高效的纳米碎化及形状与成分重构，从而使得低温或室温合金反应一般生成的三维网络状连续的纳米多孔结构难以稳定存在，而是通过特殊的纳米碎化及形状与成分重构过程生成主要由含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜组成的絮状产物。这不仅极大地缩短目标薄膜状产物的制备时间，同时获得了高的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的产率。而且，由于特定碱溶液沸点温度的恒定特性，温度控制可以极为精准，从而使得产物形貌与成分的控制变得极为精准与简便。

进一步地，由于步骤二所述“纳米碎化—产物形状与成分重构”过程几乎与“析氢脱 T”反应几乎同时发生，因此，步骤二所述产物生成过程理论上所需的最短时间为初始合金反应界面自表面向内推进完成析氢脱 T 反应需要的时间，其可以通过氢气析出是否结束来判断。

进一步地,所述析氢脱 T 反应为剧烈的析氢脱 T 反应;

进一步地,所述剧烈的析氢脱 T 反应,是指析氢脱 T 反应的反应界面推进速率足够快,反应界面析出的氢气集中在很短的时间释放,从而表现为剧烈的反应过程。

进一步地,所述析氢脱 T 反应的剧烈成程度与单位时间内反应界面由初始合金表面向内的反应推进速率有关,碱溶液温度越高,反应界面推进速率越快,反应越剧烈。

进一步地,所述反应界面以大于 $4\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率由初始合金表面向内推进;

进一步地,所述反应界面以大于 $7.5\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率由初始合金表面向内推进;

进一步地,所述反应界面以大于 $17.5\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率由初始合金表面向内推进;

进一步地,当 $60^\circ\text{C} < T_1 \leq 100^\circ\text{C}$ 时,所述反应界面以大于 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率由初始合金表面向内推进;

进一步地,当 $100^\circ\text{C} < T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$ 时,所述反应界面以大于 $20\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率由初始合金表面向内推进;

例如,当碱浓度为 10mol/L 时, $\text{Au}_1\text{Ti}_{25}\text{Al}_{74}$ 初始合金与碱溶液反应过程中,反应界面由初始合金表面向内的推进速率如下:

$60^\circ\text{C} < T_1 \leq 71^\circ\text{C}$ 时,所述反应界面的平均推进速率约为 $2.5\mu\text{m}/\text{min} \sim 4.0\mu\text{m}/\text{min}$;

$71^\circ\text{C} < T_1 \leq 81^\circ\text{C}$ 时,所述反应界面的平均推进速率约为 $4.0\mu\text{m}/\text{min} \sim 7.5\mu\text{m}/\text{min}$;

$81^\circ\text{C} < T_1 \leq 91^\circ\text{C}$ 时,所述反应界面的平均推进速率约为 $7.5\mu\text{m}/\text{min} \sim 17.5\mu\text{m}/\text{min}$;

$91^\circ\text{C} < T_1 \leq 100^\circ\text{C}$ 时,所述反应界面的平均推进速率约为 $17.5\mu\text{m}/\text{min} \sim 35\mu\text{m}/\text{min}$;

$100^\circ\text{C} < T_1 \leq 110^\circ\text{C}$ 时,所述反应界面的平均推进速率约为 $35\mu\text{m}/\text{min} \sim 60\mu\text{m}/\text{min}$;

$110^\circ\text{C} < T_1 \leq 120^\circ\text{C}$ 时,所述反应界面的平均推进速率约为 $60\mu\text{m}/\text{min} \sim 125\mu\text{m}/\text{min}$;

$120^\circ\text{C} < T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$ 时,所述反应界面的平均推进速率大于 $120\mu\text{m}/\text{min}$;

由于 T 类元素(Al、Zn)为两性金属,其与常压下沸点温度(其高于 100°C)附近的碱溶液的反应非常迅速。一般来说,初始合金中 T 元素被完全脱除的反应时间与初始合金的形状相关:当初始合金粉末颗粒越小,或初始合金条带越薄时,析氢脱 T 反应完成所需的时间越短;反之,析氢脱 T 反应完成所需的时间越长。

进一步地,所述析氢脱 T 反应过程中施加超声,通过超声处理进一步增进纳米碎化效果与反应速率;

进一步地,所述超声的频率为 $20\text{kHz} \sim 10^6\text{kHz}$;

根据反应界面的平均推进速率以及初始合金的尺寸,即可计算出析氢脱 T 反应完成所需最少的反应时间 t 。例如,当初始合金为厚度为 d 的条带状,且反应界面的平均推进速率为 v 时,考虑到反应界面分别从条带上下两个面推进, $t=0.5d/v$;同理,当初始合金为直径为 d 的颗粒状,且反应界面的平均推进速率为 v 时, $t=0.5d/v$ 。

在某一个实施例中,固溶 Au 的 TiAl_3 金属间化合物初始合金条带与 10mol/L 且为沸点温度的 NaOH 溶液反应(沸点温度约 119°C),初始合金条带反应界面推进的平均速率约为 $\sim 120\mu\text{m}/\text{min}$,亦即 $40\mu\text{m}$ 厚的初始合金条带, 10s 就可以完成析氢脱 Al 反应; $20\mu\text{m}$ 厚的初始合金条带, 5s 就可以完成析氢脱 Al 反应;即使 5mm 粒径的初始合金球, 21min 就可以将其析氢脱 Al 反应完毕;

当所述 d 约为 $40\mu\text{m}$ 时,其相应初始合金的制备极为简便,普通甩带法就能很容易制备,根据 $t=0.5d/v$,即使反应界面的平均推进速率为低温区间 60°C 所对应的 $2.5\mu\text{m}/\text{min}$, 8min 即可完成析氢脱 T 反应;

当析氢脱 T 反应完成后,随后反应体系达到平衡;此时,继续延长反应体系在原反应温度的保温时间,仍然能保证产物的稳定。因此,当初始合金与热碱溶液的反应时间超过所需最短析氢脱 T 反应时间 t ,如达数小时时,仍能够获得相应的产物;

进一步的,所述初始合金与碱溶液在 T_1 温度的反应时间最短可为 10s ;

进一步地,所述初始合金与热碱溶液在 T_1 温度的反应时间为 $10\text{s} \sim 59\text{min}$;

进一步地,所述初始合金与热碱溶液在 T_1 温度的反应时间为 $10\text{s} \sim 29\text{min}$;

进一步地,所述初始合金与热碱溶液在 T_1 温度的反应时间为 $10\text{s} \sim 9.9\text{min}$;

进一步地,所述初始合金与热碱溶液在 T_1 温度的反应时间为 $10\text{s} \sim 4.9\text{min}$;

进一步地,所述初始合金与热碱溶液在 T_1 温度的反应时间为 $10\text{s} \sim 2\text{min}$;

进一步地,所述初始合金与热碱溶液在 T_1 温度的反应时间为 $10\text{s} \sim 1\text{min}$;

进一步地,所述初始合金与热碱溶液在 T_1 温度的反应时间为 $10\text{s} \sim 30\text{s}$;

很显然,当 T_1 越高,初始合金的厚度越薄或者粒径越小时,所需反应时间越短;反之,反应时间越长;

进一步地,所述发生纳米碎化,是指反应界面的初始合金经析氢脱 T 反应碎化成纳米尺度的中间产物或产物,同时经形状与成分重构生成含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜;在这个过程中,析氢脱 T 反应剧烈释放的氢气促进了中间产物及产物的纳米碎化、产物的形状与成分重构、以及产物离开反应界面后在碱溶液中的扩散分布。

进一步地,所述发生纳米碎化,是指反应界面的初始合金经析氢脱 T 反应碎化成三维方向上至少有一维的尺度小于 500nm 的单个中间产物或产物;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物,主要由三维方向上至少有一维的尺度小于 20nm 的单个中间产物或产物组成;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物,主要由三维方向上至少有一维的尺度小于 10nm 的单个中间产物或产物组成;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物,经形状与成分重构生成后不会存留在初始合金反应界面处,而是在生成的同时通过扩散离开初始合金反应界面,并通过热扩散及碱溶液液体对流进一步扩散分布于碱溶液中;

进一步地,所述形状与成分重构,是指初始合金析氢脱 T 反应及纳米碎化后的中间产物同时发生形状与成分的进一步变化,生成与微米级或毫米级的初始合金成分、形状完全不同的纳米级产物;所述纳米级产物的尺寸见步骤三后续说明;

进一步地,所述生成的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜中不含有三维连续网络状的纳米多孔结构或多孔骨架结构;

进一步地,所述析氢脱 T 反应将微米级甚至毫米级的初始合金通过由表向内的逐级纳米碎化过程,变成了大量含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物主要由大量含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜通过彼此的聚集、缠结结合而成;其宏观上看为固态絮状产物;

进一步地,所述絮状固态产物,是指纳米级尺度的薄膜状产物在扩散过程中团聚后,呈固态絮状,从观察上来看可以较长时间悬浮在溶液中。

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒与普通的靠范德华力吸附主导的其它文献报道的纳米颗粒不同(范德华力吸附的纳米颗粒可以移动、脱落),其可以保证嵌生 A 纳米颗粒可以和紧密地和纳米钛酸盐薄膜嵌生在一起(不能移动、脱落)。由于嵌生 A 纳米颗粒呈岛状分布,受到纳米钛酸盐薄膜基体的空间阻碍作用不能相连,其难以继续合并、长大,因此只要基体存在,其可以在后续的继续加热过程中仍然保持粒径大致不变。

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于纳米钛酸盐薄膜中;

所述嵌生,是指原位镶嵌生成的一种形成方式,即嵌生 A 纳米颗粒通过被纳米钛酸盐薄膜部分或全部包裹的方式生成,不依靠外加或者外混的方式使其镶嵌在其中。

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒的成分组成包括 A 组元元素、A 组元元素的氧化物中的至少一类;

所述步骤三中,

一般来说,化学反应的温度、产物达到平衡后,如果缓慢降低反应体系的温度,则反应在新的温度下长期保温会导致原反应平衡的打破,从而引起反应产物组成与形貌的可能变化。

步骤二所述反应体系包括反应生成的产物与反应后的碱溶液;

为了将热碱溶液中原反应平衡的产物保留下来,同时利于产物的固液分离,步骤三还包括将步骤二所述反应体系中固态絮状产物的温度自 T_1 降低至更低的温度区间过程。通过控制降温速率,使得反应体系的温度迅速降低时,可以使反应产物来不及发生相应的变化,从而可以确保在 $60^{\circ}\text{C} \leq T_1$ 的温度区间,尤其是 $100^{\circ}\text{C} < T_1$ 温度区间生成产物的成分与形貌得到保留;进一步地,从而可以确保在 $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$ 的温度区间,尤其是 $100^{\circ}\text{C} < T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$ 温度区间生成产物的成分与形貌得到保留。

进一步地,常压下,将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度自 T_1 降低至更低的温度区间,其中, $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $66^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $71^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $76^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $81^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $86^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $91^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $96^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $100^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $100^{\circ}\text{C} < T_l \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $101^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $105^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $101^{\circ}\text{C} \leq T_{f\text{溶液}} - 5^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $101^{\circ}\text{C} \leq T_{f\text{溶液}} - 2^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, $T_l = T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, 将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度自 T_l 降低至 45°C 以下;

进一步地, 将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度自 T_l 降低至 35°C 以下;

进一步地, 将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度自 T_l 降低至 30°C 以下;

进一步地, 将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度降低的降温速率大于 5K/s ;

进一步地, 降温速率大于 10K/s ; 进一步地, 降温速率大于 20K/s ; 进一步地, 降温速率大于 50K/s ;

进一步地, 将步骤二所述反应体系在含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度降低的所需时间低于 20s ;

进一步地, 温度降低的所需时间低于 10s ; 进一步地, 温度降低的所需时间低于 5s ;

进一步地, 温度降低的所需时间低于 2s ;

可以理解, 当反应的温度区间为 $60^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$ 温度区间的高值范围, 如 $100^{\circ}\text{C} < T_l \leq T_{f\text{溶液}}$ 温度区间或 $T_{f\text{溶液}}$ 温度时, 通过步骤三迅速降低反应产物的温度可以确保产物的成分与形貌的稳定。

进一步地, 将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度降低的方式包括加溶剂稀释、过滤冷却中的至少一种;

常压下, 反应在敞口容器中进行, 因此可以很容易地通过往反应体系中加入冷的溶剂 (如水), 来使步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度迅速降低, 同时降低反应体系中的碱溶液浓度; 作为另外一种途径, 也可以将反应体系中热碱溶液与含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物迅速一并倒出并同时过滤分离, 从而迅速降低含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度;

进一步地, 所述加溶剂稀释所对应的溶剂包含水;

进一步的, 加溶剂稀释所对应溶剂的温度为常温;

进一步的, 加溶剂稀释所对应溶剂的温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$;

进一步的, 加溶剂稀释所对应溶剂的温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$;

进一步的, 加溶剂稀释所对应溶剂的温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$;

进一步地, 当采用加溶剂稀释时, 将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度降低的同时, 也将碱溶液的温度同步降低, 此外还会将步骤二所述反应体系中碱溶液的浓度降低;

进一步地, 所述降低浓度后的碱溶液的浓度为原浓度的 0.25 倍以下; 同时, 降低温度后的碱溶液的温度低于 50°C ;

作为优选, 所述降低浓度后的碱溶液的浓度为原浓度的 0.1 倍以下; 同时, 降低温度后的碱溶液的温度低于 45°C 。

进一步地, 当采取过滤冷却降温时, 具体步骤为: 常压下, 将含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物且处于 $60^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$ 温度的碱溶液倒在冷的过滤网上, 含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物与碱溶液通过滤网分离; 通过环境与滤网迅速导走含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的热量, 含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物温度可以迅速降低至低的温度区间;

进一步地, $101^{\circ}\text{C} \leq T_l \leq T_{f\text{溶液}}$; 进一步地, $T_l = T_{f\text{溶液}}$;

进一步地, 过滤网的温度不高于 30°C ; 进一步地, 过滤网的温度不高于 20°C ; 进一步地, 过滤网的温度不高于 10°C ;

进一步地, 过滤网平面与水平面成一定角度, 使得包含固态絮状产物的热碱溶液倒入滤网后, 其可以在滤网上流动铺开的同时进行充分的过滤与冷却;

进一步地, 过滤网平面与水平面的角度为 $15^{\circ} \sim 75^{\circ}$;

进一步地, 过滤网的网孔孔径大小范围为 $5\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$;

进一步地, 过滤网包括多层过滤网;

进一步地, 过滤网包括至少 4 层;

进一步地，过滤网包括多层过滤网，且每一层的网孔大小不一致；

含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物一般聚集缠绕在一起，形成较大的聚集团，因此可以通过较大孔径的滤网进行初级分离；通过多层过滤网，可以实现较大网孔滤网对固态产物进行初级分离，中等大小网孔滤网对固态絮状产物进行继续分离，小网孔滤网对固态絮状产物进行最终分离；

进一步地，过滤网包括导热性能优异的金属过滤网；

可以理解，通过冷网过滤冷却降温时，不仅迅速降低了含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度，同时发生了原反应平衡对应的固液物质的分离，相比稀释法减少了分离出来副产物溶液的体积，且进一步保证了 T_1 温度生成产物的成分与形貌得到保留，具有积极意义。

进一步地，只要最终获得的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的温度低于 T_1 ，或者其在低于 T_1 温度进行固液分离、清洗、保存、使用，不管中间过程含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的温度发生怎样的历史变化，都属于步骤三所述将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度自 T_1 降低的操作；

进一步地，收集含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的过程，包括对含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的固液分离、清洗、干燥；

进一步地，收集含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜材料；

进一步地，收集含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜粉体材料；

进一步地，所述薄膜材料，宏观上看是粉体材料形貌，微观上观察其由大量二维薄膜组成。

进一步地，所述薄膜材料，宏观上看是粉体材料形貌，微观上观察其由大量单片二维薄膜分散或缠绕组成，其结构与通过传统脱合金反应形成的纳米多孔结构完全不同；传统通过脱合金反应得到的纳米多孔结构由三维网状系带连接构成一个整体，且其整体的外观形貌与脱合金反应前的初始合金的外观形貌基本一致；

进一步地，所述二维薄膜材料，是指材料的最小单元（如单片薄膜）的面积较大，而其厚度方向上的尺寸远远小于面积方向上两个维度尺寸的材料，且其厚度不超过 10nm。

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于二维纳米钛酸盐薄膜中；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒除了部分体积嵌生在二维纳米钛酸盐薄膜之中外，还包括未有嵌生在薄膜之中的裸露体积部分；

可以理解，因为嵌生 A 纳米颗粒为原位生成并分布在二维纳米钛酸盐薄膜之中，由于薄膜足够薄，因此部分嵌生 A 纳米颗粒还会有部分体积裸露在薄膜之外；

进一步地，所述嵌生，是指原位嵌生生成的一种形成方式，即所述嵌生 A 纳米颗粒在纳米钛酸盐薄膜生成的同时生成，使得嵌生 A 纳米颗粒在空间位置上通过部分或者全部镶嵌的方式与纳米钛酸盐薄膜结合，且不依靠外加或者外混的方式使其镶嵌在其中。

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒与普通的靠范德华力吸附主导的其它文献报道的纳米颗粒不同（范德华力吸附的纳米颗粒可以移动、脱落），其可以保证嵌生 A 纳米颗粒可以和紧密地和纳米钛酸盐薄膜嵌生在一起（不能移动、脱落）。由于嵌生 A 纳米颗粒呈岛状分布，受到纳米钛酸盐薄膜基体的空间阻碍作用不能相连，其难以继续合并、长大，因此可以在后续的继续加热过程中仍然保持粒径大致不变。

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的厚度为 0.25nm~7nm；

作为优选，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的厚度为 0.25nm~4nm；

作为优选，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的厚度为 0.25nm~3nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的平均面积大于 500nm²；

作为优选，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的平均面积大于 5000nm²；

作为进一步优选，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的平均面积大于 20000nm²。

进一步地，所述纳米钛酸盐薄膜中的阳离子元素源自于所述碱中对应的阳离子元素；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜主要为低结晶度钛酸盐；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的化学组成包含 A 组元元素、Ti、O，以及碱

中对应的阳离子元素；其中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ ；例如，当碱为 NaOH 时，所述碱中对应的阳离子元素即为 Na，则所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的化学组成包含 A 组元元素、Ti、O，以及 Na 元素；

进一步地， $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.20$ ；进一步地， $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.10$ ；

进一步地，所述 A 组元元素纳米颗粒为主要由 A 组元元素组成的纳米颗粒；

进一步地，所述 A 组元元素氧化物纳米颗粒为主要由 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；

进一步地，所述 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒包括不同价态的 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；

进一步地，根据初始合金中 A 组元元素的组分不同，嵌生 A 纳米颗粒的成分组成也会不同；由于碱溶液中溶解的 OH⁻与 O₂也能参与对易于氧化的 A 组元元素的氧化反应；因此，当 A 组元元素包含易于氧化的元素时，所述 A 纳米颗粒包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；

进一步地，

当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 在内的不易被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料中的嵌生 A 纳米颗粒也主要由这些 A 组元元素组成，嵌生 A 纳米颗粒中 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物含量则会较少；例如，当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd 组成时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Pt-Pd 纳米颗粒组成；

当 A 组元元素主要由 Cu、Ni、Fe、Co 在内的易于被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；例如，当 A 组元元素主要由 Cu、Fe 组成时，含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包括氧化铜纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且不易氧化元素含量较多时，易于氧化元素可以固溶于不易氧化元素中受到保护而不易发生氧化，则嵌生 A 纳米颗粒主要由包含 A 组元元素的纳米颗粒组成；例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Au 含量远超 Cu 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au(Cu)纳米颗粒组成，其中 Cu 固溶于 Au(Cu)纳米颗粒中；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且易氧化元素含量较多时，则嵌生纳米颗粒中可以同时包含不易氧化元素的纳米颗粒与易于氧化元素的氧化物纳米颗粒。例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Cu 含量远超 Au 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Cu 纳米颗粒与氧化铜纳米颗粒组成。

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Cu 中的至少一种；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Cu 中的至少一种；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径为 1.0nm~30nm；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径为 1.0nm~20nm；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径为 1.0nm~10nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率即为其在最终产物中的重量百分含量；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率为 50%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率为 65%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率为 75%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率为 85%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率为 90%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率为 95%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率为 99%~100%；

其二方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的制备方法，其特征在于，将其一

方面所述制备的产物或其一方面所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料与酸溶液反应，收集固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料。

通过与酸溶液反应，含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料表面吸附的残余碱首先被中和，然后发生纳米钛酸盐薄膜材料中的阳离子与酸溶液中氢离子的离子交换，进而得到含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料。

进一步地，所述酸溶液包含盐酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸、草酸、苦味酸、油酸、高氯酸中的至少一种；

由于本方法制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜或二维纳米钛酸薄膜极薄，当酸浓度高于 0.1mol/L 时，会发生明显的含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜基体在酸溶液中的进一步溶解。且当嵌生 A 纳米颗粒包含氧化物时，较高浓度的酸液还会与嵌生的纳米氧化物颗粒反应。因此，为了防止含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜基体与酸的进一步反应溶解，所述酸溶液中氢离子浓度低于 0.1mol/L；

作为优选，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.09mol/L；

作为优选，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.05mol/L；

作为进一步优选，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.01mol/L。

进一步地，含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料与酸溶液反应的具体步骤为：1) 当嵌生 A 纳米颗粒包含氧化物纳米颗粒时，将含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料分散在水中，在搅拌状态下，将所述酸溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制保持在 3~5 之间，1min~5h 后，进行分离、清洗、干燥，得到含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料。当 PH 值控制保持在 3~5 之间，即混合溶液中氢离子对应的浓度为 0.00001mol/L~0.001mol/L 时，可以确保整个过程中含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜材料表面吸附的残余碱首先被中和，然后发生含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜材料中的阳离子与酸溶液中氢离子的离子交换，进而获得未与酸溶液明显反应的含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料。2) 当嵌生 A 纳米颗粒不包含氧化物纳米颗粒时，将含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料分散在水中，在搅拌状态下，将所述酸溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制保持在 2~5 之间，1min~5h 后，进行分离、清洗、干燥，得到含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料。

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜的厚度为 0.25nm~7nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜的厚度为 0.25nm~4nm；

作为优选，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜的厚度为 0.25nm~3nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜的平均面积大于 500nm²；作为优选，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜的平均面积大于 5000nm²；作为进一步优选，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜的平均面积大于 20000nm²；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜主要为低结晶度钛酸；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料的主要化学组成包括 A 组元元素、Ti、H、O 元素；其中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ ；

进一步地， $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.20$ ；进一步地， $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.10$ ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~30nm；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~20nm；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~10nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜在产物中的产率即为其在最终产物中的重量百分含量；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率为 50%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率为 65%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率为 75%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率为 85%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率为 90%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率为 95%~100%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率为 99%~100%；

可以理解，其二方面产物是其一方面产物经酸处理获得，则其二方面所述含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率与其一方面所述的含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率基本一致。

进一步地，所述 A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

进一步地，其二方面产物中所述嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成与其一方面所述的嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成特征一致，详见其一方面所述。

进一步地，

当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 在内的不易被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料中的嵌生 A 纳米颗粒也主要由这些 A 组元元素组成，嵌生 A 纳米颗粒中 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物含量则会较少；例如，当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd 组成时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Pt-Pd 纳米颗粒组成；

当 A 组元元素主要由 Cu、Ni、Fe、Co 在内的易于被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；例如，当 A 组元元素主要由 Cu、Fe 组成时，含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包括氧化铜纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且不易氧化元素含量较多时，易于氧化元素可以固溶于不易氧化元素中受到保护而不易发生氧化，则嵌生 A 纳米颗粒主要由包含 A 组元元素的纳米颗粒组成；例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Au 含量远超 Cu 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au(Cu)纳米颗粒组成，其中 Cu 固溶于 Au(Cu)纳米颗粒中；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且易氧化元素含量较多时，则嵌生纳米颗粒中可以同时包含不易氧化元素的纳米颗粒与易于氧化元素的氧化物纳米颗粒。例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Cu 含量远超 Au 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Cu 纳米颗粒与氧化铜纳米颗粒组成。

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Cu 中的至少一种；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Cu 中的至少一种；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于二维纳米钛酸薄膜中；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒除了部分体积嵌生在二维纳米钛酸薄膜之中外，还包括未有嵌生在薄膜之中的裸露体积部分；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒与普通的靠范德华力吸附主导的其它文献报道的纳米颗粒不同（范德华力吸附的纳米颗粒可以移动、脱落），其可以保证掺杂 A 纳米颗粒可以和紧密地和纳米钛酸薄膜嵌生在一起（不能移动、脱落）。由于嵌生 A 纳米颗粒呈岛状分布，受到纳米钛酸薄膜基体的空间阻碍作用不能相连，因此当嵌生 A 纳米颗粒含量不多时，可以在后续的继续加热过程中仍然保持粒径大致不变。

其三方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉的制备方法，其特征在于，将其二方面所述制备的产物或其二方面所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料进行热处理制备。

进一步地，所述热处理的时间为 1min~48h；

作为优选，所述热处理时间为 10min~3h；

进一步地，所述热处理的温度范围为 400°C~1500°C；

进一步地，所述热处理的温度范围为 400°C~1000°C；

当选择上述温度范围低值时，需要较长的时间来使纳米钛酸薄膜变成纳米 TiO₂ 片，当选择上述温度范围高值时，需要较短的时间来使纳米钛酸薄膜变成纳米 TiO₂ 片；

发生进一步地，所述热处理过程中，随着热处理温度与时间的增加，二维纳米钛酸薄膜将会面积收缩，厚度增加，进而发生由二维纳米钛酸薄膜向晶态纳米 TiO₂ 片粉的转变。由于嵌生 A 纳米颗粒被二维纳米钛酸薄膜基体所分开隔离，因此，在二维纳米钛酸薄膜发生物质转变并变厚的过程中，如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的

含量不高，分布稀疏，则嵌生 A 纳米颗粒难以相互合并、长大，其大小和形貌将处于稳定状态，即其粒径不会随着热处理温度的升高与热处理时间延长而明显长大；如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的含量高，分布密集，则嵌生 A 纳米颗粒可以相互合并、长大，其粒径可以随着热处理温度的升高与热处理时间延长而明显长大；

进一步地，当生成的纳米 TiO_2 片的厚度不超过嵌生 A 纳米颗粒的外径时，A 纳米颗粒将会部分内嵌分布在纳米 TiO_2 片中；

进一步地，当生成的纳米 TiO_2 片的厚度超过嵌生 A 纳米颗粒的外径时，A 纳米颗粒可以全部或部分内嵌分布在纳米 TiO_2 片中；

进一步的，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片粉中纳米 TiO_2 的相组成包括板钛矿型 TiO_2 、纳米锐钛矿型纳米 TiO_2 、金红石型纳米 TiO_2 中的至少一种。

进一步地，在热处理过程中，纳米钛酸基体形貌将会发生由薄膜到片的转变且厚度明显增加，同时，还会发生由钛酸到纳米 TiO_2 的转变。

具体来说，随着热处理温度与热处理时间的增加，含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜热处理后的产物会发生“含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜”→“含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 片”→“含有嵌生 A 纳米颗粒的金红石型纳米 TiO_2 片”的连续转变。

在转变的过程中，某些热处理温度与时间对应的产物状态，可能会有两种晶型的共存，如“含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜”与“含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 片”的共存，以及“含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 片”与“含有嵌生 A 纳米颗粒的金红石型纳米 TiO_2 片”的共存。

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片的形状为板片状；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片的厚度为 $1\text{nm}\sim 40\text{nm}$ ；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片的厚度为 $1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片的平均面积不低于 100nm^2 ；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片的平均面积不低于 1000nm^2 ；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片的平均面积不低于 4000nm^2 ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ；

如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的含量高，分布密集，则嵌生 A 纳米颗粒可以相互合并、长大，其粒径可以随着热处理温度的升高与热处理时间延长而明显长大；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 50\text{nm}$ ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 30\text{nm}$ ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 10\text{nm}$ ；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片粉的主要化学组成包括 A 组元元素、Ti、O；其中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{\text{Ti}} \leq 0.30$ ；

进一步地， $0 < C_A/C_{\text{Ti}} \leq 0.20$ ；进一步地， $0 < C_A/C_{\text{Ti}} \leq 0.10$ ；

进一步地，所述纳米 TiO_2 片粉基的化学组成包含 Ti、O；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于纳米 TiO_2 片粉中；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒除了部分体积嵌生在纳米 TiO_2 片粉之中外，还包括未有嵌生在纳米 TiO_2 片粉之中的裸露体积部分；

进一步地，其三方面产物是其二方面产物经热处理获得，则其三方面所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片在最终产物中的产率与其二方面所述的含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜在最终产物中的产率一致，也与其一方面所述的含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜在最终产物中的产率一致。详见其二方面与其一方面所述。

进一步地，所述 A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

进一步地，其三方面产物中所述嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成与其一方面及其二方面所述的嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成特征一致，详见其一方面所述。

进一步地，

当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 在内的不易被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉中的嵌生 A 纳米颗粒也主要由这些 A 组元元素组成，嵌生 A 纳米颗粒中 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物含量则会较少；例如，当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd 组成时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Pt-Pd 纳米颗粒组成；

当 A 组元元素主要由 Cu、Ni、Fe、Co 在内的易于被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；例如，当 A 组元元素主要由 Cu、Fe 组成时，含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包括氧化铜纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且不易氧化元素含量较多时，易于氧化元素可以固溶于不易氧化元素中受到保护而不易发生氧化，则嵌生 A 纳米颗粒主要由包含 A 组元元素的纳米颗粒组成；例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Au 含量远超 Cu 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au(Cu) 纳米颗粒组成，其中 Cu 固溶于 Au(Cu) 纳米颗粒中；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且易氧化元素含量较多时，则嵌生纳米颗粒中可以同时包含不易氧化元素的纳米颗粒与易于氧化元素的氧化物纳米颗粒。例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Cu 含量远超 Au 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Cu 纳米颗粒与氧化铜纳米颗粒组成。

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Cu 中的至少一种；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Cu 中的至少一种；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于纳米 TiO₂ 片粉中；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒除了部分体积嵌生在纳米 TiO₂ 片粉之中外，还包括未有嵌生在纳米 TiO₂ 片粉之中的裸露体积部分。

其四方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备方法，其特征在于，包括如下步骤制备：

将含有其一方面所述产物或嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜或（和）其二方面所述产物或嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的固态物质与碱溶液密封于封闭容器中，随后在高于 $T_{f\text{ 溶液}}$ 的温度 T_2 进行高温高压处理；其中， $T_{f\text{ 溶液}}$ 为常压下所述参与反应碱溶液的沸点温度，且 $T_1 \leq T_{f\text{ 溶液}} < T_2$ ；反应一定时间后，降低封闭容器的温度并使压力恢复到常压，收集最终固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管；其中，A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种。

进一步地，所述碱溶液包含 NaOH、KOH、LiOH、RbOH、Ba(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂ 溶液中的至少一种；

进一步地，所述碱溶液中的溶剂包含水；作为优选，所述碱溶液中的溶剂为水；

进一步地，所述碱溶液中碱的浓度为 5.1~25mol/L；

作为优选，所述碱溶液中碱的浓度为 5.1~15mol/L；

作为优选，所述碱溶液中碱的浓度为 7~15mol/L；作为进一步优选，所述碱溶液中碱的浓度为 7~12mol/L；

作为进一步优选，所述碱溶液中碱的浓度为 10~15mol/L；

进一步的，所述碱的浓度指碱中 OH⁻ 的浓度；

进一步地，与含有其一方面所述嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜或（和）其二方面所述嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的固态物质混合的碱溶液中碱为过量剂量，且碱溶液的体积为所述固态物质体积的 5 倍以上；

进一步地，碱溶液的体积为所述固态物质体积的 10 倍以上；进一步地，碱溶液的体积为所述固态物质体积的 20 倍以上；

作为优选方案，

所述“含有其一方面所述嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜或（和）其二方面所述嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的固态物质与碱溶液”为其一方面所述经过步骤一和步骤二所得的析氢脱 T 反应结束后的含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物及对应的碱溶液；

即：将其一方面所述经过步骤一和步骤二所得的析氢脱 T 反应结束后的含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产

物及对应的碱溶液密封于封闭容器中,随后在高于 $T_{f\text{溶液}}$ 的温度 T_2 进行高温高压处理;其中, $T_{f\text{溶液}}$ 为常压下所述参与反应碱溶液的沸点温度,且 $T_1 \leq T_{f\text{溶液}} < T_2$;一定反应时间后,降低封闭容器的温度并使压力恢复到常压,收集最终固态产物,即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管;其中, A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种。

该优选方案不需要将含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物及对应的碱溶液分离,然后再与碱混合,也不需碱溶液降温再升温($T_1 < T_2$),且碱浓度也满足该优选方案高温高压反应的要求。因此,这是最经济简便的操作方案。

进一步地,所述高温高压处理过程中,薄膜状钛酸盐或(和)薄膜状钛酸向管状钛酸盐转化,且 $T_1 \leq T_{f\text{溶液}} < T_2$;

进一步地,所述反应在高于常压的密闭容器中进行,从而使碱溶液的温度可以加热到其常压下的沸点温度 $T_{f\text{溶液}}$ 以上,从而实现含有嵌生 A 纳米颗粒的薄膜状钛酸盐或(和)含有嵌生 A 纳米颗粒的薄膜状钛酸在高温高压下向管状钛酸盐转化。

进一步地,密闭容器中,当碱溶液品种与浓度确定时,某一确定的温度值下必定对应某一确定值的压力,即压力值是温度值的函数;温度越高,压力也越高。

进一步地, $T_{f\text{溶液}} < T_2 < 300^\circ\text{C}$;进一步地, $T_{f\text{溶液}} < T_2 < 250^\circ\text{C}$;

进一步地, $T_{f\text{溶液}} < T_2 < 200^\circ\text{C}$;进一步地, $T_{f\text{溶液}} < 120^\circ\text{C} < T_2 < 200^\circ\text{C}$;

进一步地, $T_{f\text{溶液}} < 140^\circ\text{C} < T_2 < 200^\circ\text{C}$;进一步地, $T_{f\text{溶液}} < 150^\circ\text{C} < T_2 < 180^\circ\text{C}$;

进一步地,所述 T_2 温度高温高压处理时间为 0.1h~10h;进一步地,所述 T_2 温度高温高压处理时间为 0.1h~1h;进一步地,所述 T_2 温度高温高压处理时间为 0.1h~0.5h;进一步地优选,所述 T_2 温度高温高压处理时间为 0.1h~0.2h;

由于反应平衡后,继续保温也能得到产物,因此,所述保温时间也可以选择较长的时间值。

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的外径为 2nm~25nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的外径为 3nm~15nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的平均长度大于其平均外径的 5 倍。

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~40nm;

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~20nm;

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~10nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管主要为低结晶度钛酸盐;

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于钛酸盐纳米管中;

所述嵌生,是指原位镶嵌生成的一种形成方式,即所述嵌生 A 纳米颗粒通过被钛酸盐纳米管部分或全部包裹的方式生成,不依靠外加或者外混的方式使其镶嵌在其中。

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒除了部分体积嵌生在钛酸盐纳米管之中外,还包括未有嵌生在钛酸盐纳米管之中的裸露体积部分;

进一步地,所述钛酸盐纳米管中的阳离子元素源自于所述碱中对应的阳离子元素;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的化学组成包含 A 组元元素、Ti、O,以及碱中对应的阳离子元素;其中, A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$;例如,当碱为 NaOH 时,所述碱中对应的阳离子元素即为 Na,则所述含有嵌生纳米颗粒的钛酸盐纳米管的化学组成包含 A 组元元素、Ti、O,以及 Na 元素;

进一步地, $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.20$;进一步地, $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.10$;

进一步地,所述钛酸盐纳米管基体的化学组成包含 Ti、O,以及碱中对应的阳离子元素;

进一步地,所述 A 组元元素纳米颗粒为主要由 A 组元元素组成的纳米颗粒;

进一步地,所述 A 组元元素氧化物纳米颗粒为主要由 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地,所述 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒包括不同价态的 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地,根据初始合金中 A 组元元素的组分不同,嵌生 A 纳米颗粒的成分组成也会不同;由于碱溶液

中溶解的 OH⁻与 O₂也能参与反应；因此，当 A 组元元素包含易于氧化的元素时，A 纳米颗粒包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；

进一步地，

当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 在内的不易被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒也主要由这些 A 组元元素组成，嵌生 A 纳米颗粒中 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物含量则会较少；例如，当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd 组成时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Pt-Pd 纳米颗粒组成；

当 A 组元元素主要由 Cu、Ni、Fe、Co 在内的易于被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；例如，当 A 组元元素主要由 Cu、Fe 组成时，含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包括氧化铜纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且不易氧化元素含量较多时，易于氧化元素可以固溶于不易氧化元素中受到保护而不易发生氧化，则嵌生 A 纳米颗粒主要由包含 A 组元元素的纳米颗粒组成；例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Au 含量远超 Cu 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au(Cu)纳米颗粒组成，其中 Cu 固溶于 Au(Cu)纳米颗粒中；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且易氧化元素含量较多时，则嵌生纳米颗粒中可以同时包含不易氧化元素的纳米颗粒与易于氧化元素的氧化物纳米颗粒。例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Cu 含量远超 Au 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Cu 纳米颗粒与氧化铜纳米颗粒组成。

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Cu 中的至少一种；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Cu 中的至少一种；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管在最终固态产物中的产率即为其在最终产物中的重量百分含量；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管主要通过含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜经高温高压处理制备，因此，当高温高压处理不完全时，所得产物中也会包含含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管在最终产物中的重量百分比含量高于 50%；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管在最终产物中的重量百分比含量高于 90%；

其五方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的制备方法，其特征在于，通过将其四方面所述制备的产物或其四方面所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管与酸溶液反应，收集固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管。

进一步地，所述酸溶液包含盐酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸、草酸、苦味酸、油酸、高氯酸中的至少一种。

通过与酸溶液反应，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管表面吸附的残余碱首先被中和，然后发生含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管与酸溶液中氢离子的离子交换，进而获得含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管。

进一步地，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.09mol/L；

作为优选，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.05mol/L；

作为优选，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.01mol/L；

进一步地，含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管材料与酸溶液反应的具体步骤为：1) 当嵌生 A 纳米颗粒包含氧化物纳米颗粒时，将含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管材料分散在水中，在搅拌状态下，将所述酸溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制保持在 3~5 之间，即混合溶液中氢离子对应的浓度为 0.00001mol/L~0.001mol/L。1min~5h 后，进行分离、清洗、干燥，得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管材料。2) 当嵌生 A 纳米颗粒不包含氧化物纳米颗粒时，将含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管粉体材料分散在水中，在搅拌状态下，将所述酸溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将

混合溶液的 PH 值控制保持在 2~5 之间,即混合溶液中氢离子对应的浓度为 0.00001mol/L~0.01mol/L。1min~5h 后,进行分离、清洗、干燥,得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管材料。

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~40nm;

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~20nm;

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~10nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的外径范围为 2nm~25nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的外径范围为 3nm~15nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的平均长度大于其平均外径的 5 倍;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管主要为低结晶度钛酸;

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于钛酸纳米管中;

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒除了部分体积嵌生在钛酸纳米管之中外,还包括未有嵌生在钛酸纳米管之中的裸露体积部分;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的化学组成包含 A 组元元素、Ti、O、H;其中,A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$;进一步地, $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.20$;进一步地, $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.10$;

进一步地,所述钛酸纳米管基体的化学组成包含 Ti、O、H;

进一步地,所述 A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种;

进一步地,所述 A 组元元素纳米颗粒为主要由 A 组元元素组成的纳米颗粒;

进一步地,所述 A 组元元素氧化物纳米颗粒为主要由 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地,所述 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒包括不同价态的 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地,其五方面产物为其四方面产物与酸溶液反应获得,因此,其五方面产物中所述嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成与其四方面所述的嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成特征一致,详见其四方面所述。

进一步地,

当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 在内的不易被氧化的元素组成时,所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒也主要由这些 A 组元元素组成,嵌生 A 纳米颗粒中 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物含量则会较少;例如,当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd 组成时,嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Pt-Pd 纳米颗粒组成;

当 A 组元元素主要由 Cu、Ni、Fe、Co 在内的易于被氧化的元素组成时,所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;例如,当 A 组元元素主要由 Cu、Fe 组成时,含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包括氧化铜纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒;

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素,且不易氧化元素含量较多时,易于氧化元素可以固溶于不易氧化元素中受到保护而不易发生氧化,则嵌生 A 纳米颗粒主要由包含 A 组元元素的纳米颗粒组成;例如,当 A 组元元素包含 Au、Cu,且 Au 含量远超 Cu 含量时,嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au(Cu)纳米颗粒组成,其中 Cu 固溶于 Au(Cu)纳米颗粒中;

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素,且易氧化元素含量较多时,则嵌生纳米颗粒中可以同时包含不易氧化元素的纳米颗粒与易于氧化元素的氧化物纳米颗粒。例如,当 A 组元元素包含 Au、Cu,且 Cu 含量远超 Au 含量时,嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Cu 纳米颗粒与氧化铜纳米颗粒组成。

进一步地,A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种,且 A 中含有 Ag 时,Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%;

进一步地,A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Cu 中的至少一种;

进一步地,A 组元元素包含 Au、Cu 中的至少一种;

其六方面,本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的制备方法,其特征在于,通过将其五方面所述制备的产物或其五方面所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管进行热处理制备。

进一步地,所述热处理的温度为 400°C~1500°C;

进一步地，所述热处理的温度为 $400^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ；

进一步地，所述热处理的时间为 $1\text{min}\sim 48\text{h}$ ；

作为优选，所述热处理时间为 $10\text{min}\sim 3\text{h}$ ；

当选择温度为上述范围低值时，需要较长的时间来完成钛酸纳米管向晶态 TiO_2 纳米管/棒的转化，当选择温度为上述范围高值时，需要较短的时间来完成钛酸纳米管向晶态 TiO_2 纳米管/棒的转化。

进一步地，所述热处理过程中，随着热处理温度与时间的增加，钛酸纳米管发生向 TiO_2 纳米管的转变。由于嵌生于钛酸纳米管或 TiO_2 纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒被钛酸纳米管或 TiO_2 纳米管所分隔隔离，因此，在钛酸纳米管发生向 TiO_2 纳米管的转变过程中，如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的含量不高，分布稀疏，则嵌生 A 纳米颗粒难以继续相互合并、长大，其大小和形貌将处于稳定状态，不会随着热处理温度的升高与热处理时间的延长而明显变化；如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的含量高，分布密集，则嵌生 A 纳米颗粒可以相互合并、长大，其粒径可以随着热处理温度的升高与热处理时间延长而明显长大；

进一步地，所述晶态 TiO_2 纳米管/棒是指晶态 TiO_2 纳米管/棒的形状包括管、棒中的至少一种；当管内径缩小为零时，即为棒的形状；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的相组成包括板钛矿型 TiO_2 、锐钛矿型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 中的至少一种；

进一步地，随着热处理温度与热处理时间的增加，含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管热处理后的产物会发生“含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管” $\rightarrow$ “含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 管” $\rightarrow$ “含有嵌生 A 纳米颗粒的金红石型纳米 TiO_2 管/棒”的连续转变。

在转变的过程中，某些热处理温度与时间对应的产物状态，可能会有两种晶型的共存，如“含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管”与“含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 管”的共存，以及“含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 管”与“含有嵌生 A 纳米颗粒的金红石型纳米 TiO_2 管/棒”的共存。

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ；

如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的含量高，分布密集，则嵌生 A 纳米颗粒可以相互合并、长大，其粒径可以随着热处理温度的升高与热处理时间延长而明显长大；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 60\text{nm}$ ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 30\text{nm}$ ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 10\text{nm}$ ；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的平均长度大于其平均外径的 3 倍；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的外径为 $2\text{nm}\sim 25\text{nm}$ ；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的外径为 $3\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于晶态 TiO_2 纳米管/棒中；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的嵌生方式包括全部体积内嵌分布在 TiO_2 纳米管/棒之中，或者部分体积内嵌分布在 TiO_2 纳米管/棒之中，还包括未有嵌生在 TiO_2 纳米管/棒之中的裸露体积部分。

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的晶态 TiO_2 纳米管/棒的主要化学组成包括 A 组元元素、Ti、O；其中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{\text{Ti}} \leq 0.30$ ；

进一步地， $0 < C_A/C_{\text{Ti}} \leq 0.20$ ；进一步地， $0 < C_A/C_{\text{Ti}} \leq 0.10$ ；

进一步地，所述晶态 TiO_2 纳米管/棒基体的化学组成包含 Ti、O；

进一步地，所述 A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

进一步地，所述 A 组元元素纳米颗粒为主要由 A 组元元素组成的纳米颗粒；

进一步地，所述 A 组元元素氧化物纳米颗粒为主要由 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；

进一步地，所述 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒包括不同价态的 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；

进一步地，其六方面产物为其四方面与其五方面产物的后续产物，因此，其六方面产物中所述嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成与其四方面所述的嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成特征一致，也与其五方面所述嵌生 A 纳米颗粒

粒的成分与组成一致，详见其四方面所述。

进一步地，

当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 在内的不易被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的晶态 TiO_2 纳米管/棒中的嵌生 A 纳米颗粒也主要由这些 A 组元元素组成，嵌生 A 纳米颗粒中 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物含量则会较少；例如，当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd 组成时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Pt-Pd 纳米颗粒组成；

当 A 组元元素主要由 Cu、Ni、Fe、Co 在内的易于被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的晶态 TiO_2 纳米管/棒中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；例如，当 A 组元元素主要由 Cu、Fe 组成时，含有嵌生 A 纳米颗粒的晶态 TiO_2 纳米管/棒中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包括氧化铜纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且不易氧化元素含量较多时，易于氧化元素可以固溶于不易氧化元素中受到保护而不易发生氧化，则嵌生 A 纳米颗粒主要由包含 A 组元元素的纳米颗粒组成；例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Au 含量远超 Cu 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au(Cu) 纳米颗粒组成，其中 Cu 固溶于 Au(Cu) 纳米颗粒中；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且易氧化元素含量较多时，则嵌生纳米颗粒中可以同时包含不易氧化元素的纳米颗粒与易于氧化元素的氧化物纳米颗粒。例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Cu 含量远超 Au 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Cu 纳米颗粒与氧化铜纳米颗粒组成。

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Cu 中的至少一种；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Cu 中的至少一种；

其七方面，本发明还涉及另外一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备方法，其特征在于，通过如下步骤制备：

步骤 1)，提供初始合金，所述初始合金包含 T 类元素、Ti 与 A 组元元素，且初始合金的相组成主要由固溶有 A 组元元素的 T-Ti 金属间化合物组成；其中，T 类元素包含 Al、Zn 中的至少一种，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种；且 A 组元元素中含有 Ag 时，Ag 在 A 组元元素中的原子百分比含量低于 50%；

步骤 2)，将所述初始合金与碱溶液密封于封闭容器中，随后将封闭反应体系温度加热至 T_2 并保温一段时间；其中， $100^\circ\text{C} < T_{\text{f 溶液}} < T_2$ ； $T_{\text{f 溶液}}$ 为常压下参与反应碱溶液的沸点温度，且 T_2 温度下反应容器内的压力高于常压；

步骤 3)，降低封闭容器的温度并使压力恢复到常压，收集最终固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管材料；其中，A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种。

所述步骤 1) 以及关于步骤 1) 的详细说明均与其一方面（一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的制备方法）所述的步骤一及其详细说明完全一致（见上文其一方面所述步骤一部分）；

所述步骤 2) 中，

进一步的，常温常压下，将所述初始合金与碱溶液密封于封闭容器中，随后将封闭反应体系温度加热至 T_2 并保温一段时间；其中， $100^\circ\text{C} < T_{\text{f 溶液}} < T_2$ ；

进一步地，所述碱溶液包含 NaOH、KOH、LiOH、RbOH、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 溶液中的至少一种；

进一步地，所述碱溶液中的溶剂包含水；作为优选，所述碱溶液中的溶剂为水；

进一步地，所述碱溶液中碱的浓度为 5.1~25mol/L；

作为优选，所述碱溶液中碱的浓度为 5.1~15mol/L；

作为优选，所述碱溶液中碱的浓度为 7~15mol/L；作为进一步优选，所述碱溶液中碱的浓度为 7~12mol/L；

作为进一步优选，所述碱溶液中碱的浓度为 10~15mol/L；

进一步的，所述碱的浓度指碱中 OH^- 的浓度；

进一步地，与初始合金反应的碱溶液中的碱为过量剂量，碱溶液的体积为初始合金体积的 5 倍以上，从而

可以使得反应一直在较高的碱浓度下进行；

进一步地，碱溶液的体积为初始合金体积的 10 倍以上；

进一步地，碱溶液的体积为初始合金体积的 20 倍以上；

进一步地，所述初始合金与碱溶液的反应温度即为碱溶液的温度；

可以理解，常温常压下的反应准备及开始阶段，初始合金与碱溶液的反应很缓慢，将初始合金与碱溶液密封于封闭容器后，初始合金中的 T 类元素与碱溶液反应后生成的氢气也密封于密闭容器中，使得密闭容器的压力升高。

进一步的，封闭反应体系包括，初始合金，碱溶液，封闭容器；封闭反应体系的温度即为初始合金、碱溶液、封闭容器对应的温度；

进一步地，将密闭容器中初始合金与碱溶液的温度自常温加热至 T_2 温度的加热速率大于 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；

进一步地，将密闭容器中初始合金与碱溶液的温度自常温加热至 T_2 温度的时间小于 30min；

进一步地， $100^{\circ}\text{C} < T_{\text{f 溶液}} < T_2 < 300^{\circ}\text{C}$ ；进一步地， $100^{\circ}\text{C} < T_{\text{f 溶液}} < T_2 < 250^{\circ}\text{C}$ ；

进一步地， $100^{\circ}\text{C} < T_{\text{f 溶液}} < T_2 < 200^{\circ}\text{C}$ ；进一步地， $100^{\circ}\text{C} < T_{\text{f 溶液}} < 120^{\circ}\text{C} < T_2 < 200^{\circ}\text{C}$ ；

进一步地， $100^{\circ}\text{C} < T_{\text{f 溶液}} < 140^{\circ}\text{C} < T_2 < 200^{\circ}\text{C}$ ，进一步地， $100^{\circ}\text{C} < T_{\text{f 溶液}} < 150^{\circ}\text{C} < T_2 < 180^{\circ}\text{C}$ ；

进一步地，封闭反应体系在 T_2 温度的保温时间为 0.1h~20h；优选为 0.1h~2h，优选为 0.1h~1h，优选为 0.1h~0.5h，进一步优选为 0.2h~0.4h；

由于反应平衡后，继续保温也能得到产物，因此，所述保温时间也可以选择较长的时间值。

进一步地，密闭容器中初始合金与碱溶液在常温至 T_2 温度的加热阶段发生析氢脱 T 反应，主要生成含有 A 组元元素的纳米多孔钛酸盐中间产物；

进一步地，封闭反应体系 T_2 温度保温阶段发生含有 A 组元元素的纳米多孔钛酸盐中间产物向含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的转化；

进一步地，封闭反应体系的压力高于常压；

进一步地，封闭反应体系的压力为封闭体系溶液在 T_2 温度下对应的压力与析氢反应产生的氢气在 T_2 温度下对应的压力的叠加；

可以理解，因为由密闭氢气压力的存在，所述封闭反应体系的压力高于单纯的封闭体系溶液在 T_2 温度下对应的压力；这种高压环境为含有 A 组元元素的纳米多孔钛酸盐中间产物向含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的转化创造了条件；

所述步骤 3) 中，

进一步地，所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~35nm；

进一步地，所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~25nm；

进一步地，所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~15nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的外径范围为 2nm~25nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的外径范围为 3nm~20nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的平均长度大于其平均外径的 5 倍。

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管主要为低结晶度钛酸盐；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于钛酸盐纳米管中；

所述嵌生，是指原位镶嵌生成的一种形成方式，即所述嵌生 A 纳米颗粒通过被钛酸盐纳米管部分或全部包裹的方式生成，不依靠外加或者外混的方式使其镶嵌在其中。

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒除了部分体积嵌生在钛酸盐纳米管之中外，还包括未有嵌生在钛酸盐纳米管之中的裸露体积部分；

进一步地，所述钛酸盐纳米管中的阳离子元素源自于所述碱中对应的阳离子元素；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的化学组成包含 A 组元元素、Ti、O，以及碱中对应的阳离子元素；其中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{\text{Ti}} \leq 0.30$ ；例如，当碱为 NaOH 时，所述碱中对应的阳离子元素即为 Na，则所述含有嵌生纳米颗粒的钛酸盐纳米管的化学组成包含 A 组元元素、Ti、O，以及 Na 元素；

进一步地, $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.20$; 进一步地, $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.10$;

进一步地, 所述钛酸盐纳米管基体的化学组成包含 Ti、O, 以及碱中对应的阳离子元素;

进一步地, 所述 A 组元元素纳米颗粒为主要由 A 组元元素组成的纳米颗粒;

进一步地, 所述 A 组元元素氧化物纳米颗粒为主要由 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地, 所述 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒包括不同价态的 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地, 根据初始合金中 A 组元元素的组分不同, 嵌生 A 纳米颗粒的成分组成也会不同; 由于碱溶液中溶解的 OH⁻与 O₂也能参与反应; 因此, 当 A 组元元素包含易于氧化的元素时, A 纳米颗粒包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地,

当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 在内的不易被氧化的元素组成时, 所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒也主要由这些 A 组元元素组成, 嵌生 A 纳米颗粒中 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物含量则会较少; 例如, 当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd 组成时, 嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Pt-Pd 纳米颗粒组成;

当 A 组元元素主要由 Cu、Ni、Fe、Co 在内的易于被氧化的元素组成时, 所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒; 例如, 当 A 组元元素主要由 Cu、Fe 组成时, 含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包括氧化铜纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒;

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素, 且不易氧化元素含量较多时, 易于氧化元素可以固溶于不易氧化元素中受到保护而不易发生氧化, 则嵌生 A 纳米颗粒主要由包含 A 组元元素的纳米颗粒组成; 例如, 当 A 组元元素包含 Au、Cu, 且 Au 含量远超 Cu 含量时, 嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au(Cu)纳米颗粒组成, 其中 Cu 固溶于 Au(Cu)纳米颗粒中;

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素, 且易氧化元素含量较多时, 则嵌生纳米颗粒中可以同时包含不易氧化元素的纳米颗粒与易于氧化元素的氧化物纳米颗粒。例如, 当 A 组元元素包含 Au、Cu, 且 Cu 含量远超 Au 含量时, 嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Cu 纳米颗粒与氧化铜纳米颗粒组成。

进一步地, A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种, 且 A 中含有 Ag 时, Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%;

进一步地, A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Cu 中的至少一种;

进一步地, A 组元元素包含 Au、Cu 中的至少一种;

进一步地, 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管在最终固态产物中的产率即为其在最终产物中的重量百分含量;

进一步地, 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管在最终产物中的产率为 90%~100%;

进一步地, 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管在最终产物中的产率为 95%~100%;

进一步地, 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管在最终产物中的产率为 99%~100%。

其八方面, 本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的制备方法, 其特征在于, 通过将其七方面所述制备的产物或其七方面所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管与酸溶液反应, 收集固态产物, 即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管。

进一步地, 所述酸溶液包含盐酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸、草酸、苦味酸、油酸、高氯酸中的至少一种。

通过与酸溶液反应, 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管表面吸附的残余碱首先被中和, 然后发生含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管与酸溶液中氢离子的离子交换, 进而获得含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管。

进一步地, 所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.09mol/L;

作为优选, 所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.05mol/L;

作为优选, 所述酸溶液中氢离子浓度为 0.0001mol/L~0.01mol/L;

进一步地, 含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管材料与酸溶液反应的具体步骤为: 1) 当嵌生 A 纳米颗粒

包含氧化物纳米颗粒时,将含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管材料分散在水中,在搅拌状态下,将所述酸溶液逐渐加入其中,使混合溶液 PH 值持续下降,并最终将混合溶液的 PH 值控制保持在 3~5 之间,即混合溶液中氢离子对应的浓度为 0.00001mol/L~0.001mol/L。1min~5h 后,进行分离、清洗、干燥,得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管材料。2) 当嵌生 A 纳米颗粒不包含氧化物纳米颗粒时,将含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管粉体材料分散在水中,在搅拌状态下,将所述酸溶液逐渐加入其中,使混合溶液 PH 值持续下降,并最终将混合溶液的 PH 值控制保持在 2~5 之间,即混合溶液中氢离子对应的浓度为 0.00001mol/L~0.01mol/L。1min~5h 后,进行分离、清洗、干燥,得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管材料。

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~35nm;

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~25nm;

进一步地,所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~15nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的外径范围为 2nm~25nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的外径范围为 3nm~15nm;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的平均长度大于其平均外径的 5 倍;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管主要为低结晶度钛酸;

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于钛酸纳米管中;

进一步地,所述嵌生 A 纳米颗粒除了部分体积嵌生在钛酸纳米管之中外,还包括未有嵌生在钛酸纳米管之中的裸露体积部分;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的化学组成包含 A 组元元素、Ti、O、H; 其中, A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$; 进一步地, $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.20$; 进一步地, $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.10$;

进一步地,所述钛酸纳米管基体的化学组成包含 Ti、O、H;

进一步地,所述 A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种;

进一步地,所述 A 组元元素纳米颗粒为主要由 A 组元元素组成的纳米颗粒;

进一步地,所述 A 组元元素氧化物纳米颗粒为主要由 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地,所述 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒包括不同价态的 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒;

进一步地,其八方面产物或其七方面产物经酸溶液反应获得,而 A 纳米颗粒基本保持不变,因此其八方面产物中所述嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成与其七方面所述的嵌生 A 纳米颗粒的成分与组成特征一致,详见其七方面所述。

其九方面,本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的制备方法,其特征在于,通过将其八方面所述制备的产物或其八方面所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管进行热处理制备。

进一步地,所述热处理的温度为 400°C~1500°C;

进一步地,所述热处理的温度为 400°C~1000°C;

进一步地,所述热处理的时间为 1min~48h;

作为优选,所述热处理时间为 10min~3h;

当选择温度为上述范围低值时,需要较长的时间来完成钛酸纳米管向晶态 TiO_2 纳米管/棒的转化,当选择温度为上述范围高值时,需要较短的时间来完成钛酸纳米管向晶态 TiO_2 纳米管/棒的转化。

进一步地,所述热处理过程中,随着热处理温度与时间的增加,钛酸纳米管发生向 TiO_2 纳米管的转变。由于嵌生于钛酸纳米管或 TiO_2 纳米管中的嵌生 A 纳米颗粒被钛酸纳米管或 TiO_2 纳米管所分隔隔离,因此,在钛酸纳米管发生向 TiO_2 纳米管的转变过程中,如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的含量不高,分布稀疏,则嵌生 A 纳米颗粒难以继续相互合并、长大,其大小和形貌将处于稳定状态,不会随着热处理温度的升高与热处理时间的延长而明显变化;如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的含量高,分布密集,则嵌生 A 纳米颗粒可以相互合并、长大,其粒径可以随着热处理温度的升高与热处理时间延长而明显长大;

进一步地,所述晶态 TiO_2 纳米管/棒是指晶态 TiO_2 纳米管/棒的形状包括管、棒中的至少一种;当管内径缩小为零时,即为棒的形状;

进一步地,所述含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的相组成包括板钛矿型 TiO_2 、锐钛矿型 TiO_2 、金红

石型 TiO_2 中的至少一种；

进一步地，随着热处理温度与热处理时间的增加，含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管热处理后的产物会发生“含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管”→“含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 管”→“含有嵌生 A 纳米颗粒的金红石型纳米 TiO_2 管/棒”的连续转变。

在转变的过程中，某些热处理温度与时间对应的产物状态，可能会有两种晶型的共存，如“含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管”与“含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 管”的共存，以及“含有嵌生 A 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 管”与“含有嵌生 A 纳米颗粒的金红石型纳米 TiO_2 管/棒”的共存。

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~100nm；

如果嵌生 A 纳米颗粒在基体中的含量高，分布密集，则嵌生 A 纳米颗粒可以相互合并、长大，其粒径可以随着热处理温度的升高与热处理时间延长而明显长大；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~60nm；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~30nm；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~20nm；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~10nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的平均长度大于其平均外径的 3 倍；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的外径为 2nm~25nm；

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的外径为 3nm~20nm；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于晶态 TiO_2 纳米管/棒中；

进一步地，所述嵌生 A 纳米颗粒的嵌生方式包括全部体积内嵌分布在 TiO_2 纳米管/棒之中，或者部分体积内嵌分布在 TiO_2 纳米管/棒之中，还包括未有嵌生在 TiO_2 纳米管/棒之中的裸露体积部分。

进一步地，所述含有嵌生 A 纳米颗粒的晶态 TiO_2 纳米管/棒的主要化学组成包括 A 组元元素、Ti、O；其中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ ；

进一步地， $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.20$ ；进一步地， $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.10$ ；

进一步地，所述晶态 TiO_2 纳米管/棒基体的化学组成包含 Ti、O；

进一步地，所述 A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

进一步地，所述 A 组元元素纳米颗粒为主要由 A 组元元素组成的纳米颗粒；

进一步地，所述 A 组元元素氧化物纳米颗粒为主要由 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；

进一步地，所述 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒包括不同价态的 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；

进一步地，

当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 在内的不易被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的晶态 TiO_2 纳米管/棒中的嵌生 A 纳米颗粒也主要由这些 A 组元元素组成，嵌生 A 纳米颗粒中 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物含量则会较少；例如，当 A 组元元素主要由 Au、Pt、Pd 组成时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Pt-Pd 纳米颗粒组成；

当 A 组元元素主要由 Cu、Ni、Fe、Co 在内的易于被氧化的元素组成时，所述制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的晶态 TiO_2 纳米管/棒中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包含 A 组元元素与 O 结合形成的氧化物纳米颗粒；例如，当 A 组元元素主要由 Cu、Fe 组成时，含有嵌生 A 纳米颗粒的晶态 TiO_2 纳米管/棒中的嵌生 A 纳米颗粒的组成主要包括氧化铜纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且不易氧化元素含量较多时，易于氧化元素可以固溶于不易氧化元素中受到保护而不易发生氧化，则嵌生 A 纳米颗粒主要由包含 A 组元元素的纳米颗粒组成；例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Au 含量远超 Cu 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au(Cu)纳米颗粒组成，其中 Cu 固溶于 Au(Cu)纳米颗粒中；

当 A 组元元素中同时包含有不易氧化与易于氧化的元素，且易氧化元素含量较多时，则嵌生纳米颗粒中可以同时包含不易氧化元素的纳米颗粒与易于氧化元素的氧化物纳米颗粒。例如，当 A 组元元素包含 Au、Cu，且 Cu 含量远超 Au 含量时，嵌生 A 纳米颗粒主要由 Au-Cu 纳米颗粒与氧化铜纳米颗粒组成。

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Cu 中的至少一种；

进一步地，A 组元元素包含 Au、Cu 中的至少一种；

其十方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料，通过包括其一方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的制备方法制备，其特征如其一方面所述。

其十一方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料，通过包括其二方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料的制备方法制备，其特征如其二方面所述。

其十二方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉，通过包括其三方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉的制备方法制备，其特征如其三方面所述。

其十三方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管，通过包括其四方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备方法制备，其特征如其四方面所述。

其十四方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管，通过包括其五方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的制备方法制备，其特征如其五方面所述。

其十五方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒，通过包括其六方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的制备方法制备，其特征如其六方面所述。

其十六方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管，通过包括其七方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备方法制备，其特征如其七方面所述。

其十七方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管，通过包括其八方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的制备方法制备，其特征如其八方面所述。

其十八方面，本发明还涉及一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒，通过包括其九方面所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的制备方法制备，其特征如其九方面所述。

其十九方面，本发明还涉及所述其一方面至其九方面任一项所述制备方法制得的产物材料，或其十方面至其十八方面任一项所述的材料在包括聚合物基纳米复合材料、陶瓷材料、催化材料、光催化材料、疏水材料、污水降解材料、杀菌涂层、防腐涂料、海工涂料中的应用。

其二十方面，本发明还涉及一种金属纳米颗粒的制备方法，其特征在于，将上述其一方面、其二方面、其四方面、其五方面、其七方面、其八方面任一方面所述制备方法制得的产物材料，或其十方面、其十一方面、其十三方面、其十四方面、其十六方面、其十七方面任一方面所述的材料与酸溶液反应，去除 A 纳米颗粒所嵌生依附的基体，即得到可自由分散的 A 纳米颗粒；其中，所述 A 纳米颗粒主要由 A 组元元素纳米颗粒组成。

进一步地，所述可自由分散的 A 纳米颗粒，是指 A 纳米颗粒从原嵌生状态脱离反应去除后的基体后，可以自由移动，也可以自由分散。

进一步地，所述酸溶液包含盐酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸、草酸、苦味酸、油酸、高氯酸中的至少一种；作为优选，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.1mol/L~15mol/L；

作为优选，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.1mol/L~5mol/L；

作为进一步优选，所述酸溶液中氢离子浓度为 0.1mol/L~2mol/L。

由于其一方面、其二方面制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜、含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜，以及其十方面、其十一方面所述的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜、含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜极薄，当酸浓度大于等于 0.1mol/L 时，薄膜基体会被酸溶解，从而使的原嵌生的 A 纳米颗粒可以自由脱离出来，得到可自由分散的 A 纳米颗粒。

虽然其四方面、其五方面、其七方面、其八方面制备的含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管、含有嵌生 A

纳米颗粒的钛酸纳米管, 以及其十三方面、其十四方面、其十六方面、其十七方面所述的含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管、含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管, 其相比其一方面、其二方面制备的纳米钛酸盐薄膜、纳米钛酸薄膜比表面积稍高, 但当酸浓度大于等于 0.25mol/L 时, 钛酸盐纳米管或钛酸纳米管也能被酸溶解, 从而使的原嵌生的 A 纳米颗粒可以自由脱离出来, 得到可自由分散的 A 纳米颗粒。

进一步地, 所述与酸溶液反应的时间为 1min-24h; 进一步地, 所述与酸溶液反应的时间为 1min-5h; 进一步地, 所述与酸溶液反应的时间为 1min-30min; 进一步地, 所述与酸溶液反应的时间为 1min-10min;

进一步地, 所述可自由分散的 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~250nm;

进一步地, 所述可自由分散的 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~100nm;

进一步地, 所述可自由分散的 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~50nm;

由于 A 金属纳米颗粒从基体中脱离出来, 可自由分散后, 颗粒之间可以合并长大, 因此, 所制备的可自由分散的 A 纳米颗粒的粒径范围高值要高于原嵌生 A 纳米颗粒的粒径范围的高值。

进一步地, 所述 A 纳米颗粒的成分主要由 A 组元元素组成, 且 A 包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种;

进一步地, 所述 A 纳米颗粒的成分主要由 A 组元元素组成, 且 A 中 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 的原子百分比含量占 40%以上;

进一步地, 所述 A 纳米颗粒的成分主要由 A 组元元素组成, 且 A 中 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 的原子百分比含量占 50%以上;

进一步地, 所述 A 纳米颗粒的成分主要由 A 组元元素组成, 且 A 中 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 的原子百分比含量占 60%以上;

进一步地, A 中含有 Ag 时, Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%。

当 A 纳米颗粒中 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 等惰性贵金属元素的原子百分比含量占 40%以上时, 即使有相当可观含量的非惰性元素 (如 Cu、Ni、Fe、Co 等) 固溶其中, 原嵌生纳米掺杂 A 纳米颗粒依然具有很强的抗酸性, 因此, 当酸溶液的浓度不取所述酸溶液浓度高值范围的情况下, 通过低值范围的酸溶液去除钛酸盐基体或者钛酸基体后, 仍然可以获得固溶有非惰性元素的主要由惰性贵金属元素组成的 A 纳米颗粒。

进一步的, 所述制备 A 纳米颗粒含有的 A 类元素种类数小于等于所述原嵌生 A 纳米颗粒含有的元素种类数;

具体来说, 当原嵌生 A 纳米颗粒主要由惰性贵金属元素组成时, 酸溶液不能溶解这些元素, 此时, 所述制备的 A 纳米颗粒含有的元素种类数等于所述原嵌生 A 纳米颗粒含有的元素种类数; 当原嵌生 A 纳米颗粒由惰性贵金属元素与非惰性元素组成, 且酸溶液取浓度范围高值时, 原嵌生 A 纳米颗粒中的非惰性元素也可以被溶解去除, 此时所述制备的 A 纳米颗粒含有的元素种类数小于所述原嵌生 A 纳米颗粒含有的元素种类数; 例如, 当原嵌生纳米掺杂相由 Au-Cu 组成时, 通过较高浓度的酸溶液, 如 5mol/L 的 HCl 溶液, 除了去除基体薄膜外, 还可以进一步通过延长反应时间去除 Au-Cu 中的 Cu, 得到 Au 纳米颗粒。

其二十一方面, 本发明还涉及所述其一方面至其九方面任一项所述制备方法制得的产物材料, 或其十方面至其十八方面任一项所述的材料在家装涂料、杀菌喷剂、防污涂料中的应用; 其中, 所述产物材料或材料中 A 纳米颗粒的成分组成包含 Cu、Ag 中的至少一种;

作为家装涂料的应用, 其特征在于, 将上述所述含 Cu 或(和)Ag 的产物材料或材料在家具、器物、墙壁的表面, 作为涂料添加剂与涂料其它组分混合后一起进行涂装, 实现抗菌效果;

作为杀菌喷剂的应用, 其特征在于, 将上述所述含 Cu 或(和)Ag 的产物材料或材料与其它液体喷剂组分混合, 通过喷剂载体一起喷涂到家具、器物、织物、墙壁的表面, 实现抗菌效果;

作为防污涂料的应用, 其特征在于, 将上述所述含 Cu 或(和)Ag 的产物材料或材料替代传统防污涂料 (如防污漆) 中的杀菌防污组分 (如氧化亚铜粉), 以实现防污效果;

由于 Cu、Ag 以极小的粒度存在于纳米钛酸盐、纳米钛酸、纳米 TiO_2 中, Cu、Ag 的利用效率极高, 因此, 只需要极少的添加量就可以实现最佳的防污效果;

进一步地, 所述 Ag 以 Ag、 Ag_2O 、AgO 中的至少一种存在; 所述 Cu 以 Cu、 Cu_2O 、CuO 中的至少一种存在。

其二十二方面，本发明还涉及所述其一方面至其九方面任一项所述制备方法制得的产物材料，或其十方面至其十八方面任一项所述的材料，在抗菌织物中的应用；其中，所述产物材料或材料中 A 纳米颗粒的成分组成包含 Cu、Ag 中的至少一种；

进一步地，其特征在于，将上述所述含 Cu 或(和)Ag 的产物材料或材料分散后，使其依附或涂覆在织物表面，或与织物混编在一起，从而使织物拥有抗菌、杀菌的效果与能力；

进一步地，所述 Ag 以 Ag、Ag₂O、AgO 中的至少一种存在；所述 Cu 以 Cu、Cu₂O、CuO 中的至少一种存在。

本发明的有益效果主要体现在以下几个方面：

首先，通过创造性地采用廉价易得的固溶有 A 组元元素的 Ti-T 合金为钛源，常压下在碱溶液的沸点温度附近将固溶 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物与碱溶液短时间反应，实现了含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的常压、高效制备。以此为基础，使低成本高效制备含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料、以及含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉等材料成为了可能。结合关键步骤（析氢脱 T 反应）的后续高温高压反应，将固态产物中的基体由薄膜状变成管状，又进一步使含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管，含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管，以及含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的高效、短时、低成本制备成为了可能。

虽然强碱水热法是目前较为成熟的制备纳米钛酸盐、纳米钛酸及纳米 TiO₂ 的工艺，但该反应需要采用高压反应容器，一般以纳米 TiO₂ 和高浓度强碱（如 NaOH 溶液）为原料，在高温条件下进行长时间的水热合成，反应得到纳米钛酸盐（如钛酸钠），经过中和酸洗后一般得到钛酸纳米管。例如，2001 年有文献报道称，通过工业锐钛矿型 TiO₂ 和 10mol/L 氢氧化钠溶液为原料，在 130℃ 条件下，与高压反应容器中水热反应 72h 后，将产物水洗至中性，可以得到管长为几十到几百纳米，内径为 5.3nm 的钛酸纳米管。其它文献上报道的钛酸钠的制备方法还包括：将 NaOH 与 TiO₂ 按照计量关系称量后移入聚四氟乙烯高压反应釜内，混合后在 230℃ 温度下保温 48h 至 96h，待冷却至室温后取出、洗涤、干燥后获得钛酸钠纳米管，并进一步酸洗得到钛酸纳米管。由此可见，传统的强碱水热法的特点在于：1）以 TiO₂ 为钛源；2）在高压反应容器中进行，需要密闭高压条件；3）在较高温度进行；4）需要很长的反应时间，且以小时甚至以天计算；5）得到的产物一般为钛酸盐纳米管或者钛酸纳米管。

与此不同，本发明其一至其三方面制备薄膜状钛酸盐基体及其后续产物，虽然也采用了强碱溶液，但其与传统强碱水热法具有明显的不同：1）主要以固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物为钛源；2）反应在敞开容器与常压下进行，不需要高压密闭容器；3）优选在碱溶液的沸点或沸点温度附近进行，不需要在很高的温度进行，且温度的上限为碱溶液的沸点，非常容易精准控制；4）反应可以在几分钟甚至数秒内完成；5）得到的产物为含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料，且以此基础，可以进一步制备含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料、以及含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉等材料。

此外，本发明其四至其六方面所述制备管状纳米钛酸盐基体及其后续产物，虽然也采用了高温高压的反应，但加入高压反应容器的反应物是已经制备好且含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸(盐)薄膜材料以及对应的反应碱液。因此，对于管状纳米钛酸盐基体来说，不需要像传统水热反应那样采用 TiO₂ 为钛源，首先需要数小时来破坏 Ti-O 键，再进一步反应得到钛酸盐纳米管或 TiO₂ 纳米管产物。具体来说，即使固溶有 A 组元元素的 Ti-Al 金属间化合物为直径或厚度为数十微米的粉料或者条带，由于沸点温度下碱溶液中存在的特殊环境，在常压及碱溶液沸点温度附近经过几分钟甚至数秒反应后，即可以生成含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料，这就极大地缩短了薄膜状钛酸盐基体的制备时间。当需要进一步制备管状钛酸盐基体时，由于含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜厚度超薄，其四方面只需要较短时间的高温高压处理就可以将其变成含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管，极大地缩短了含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备时间。因此，无论是制备含有嵌生 A 纳米颗粒的薄膜状钛酸盐或者管状钛酸盐，本发明所述整个制备过程的常压反应时间与高压反应时间加起来的总时间仍然远远低于已报到或公开的其它制备方法所需要的反应时间，具有极为明显的积极意义。

这一明显的有益效果的获得，尤其是极大地缩短了目标产物的制备时间，与固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物作为钛源以及在优选沸点温度（ $T_{f, 溶液}$ ）或沸点温度附近进行反应密切相关。当反应在常压下，且在碱溶液沸点温度发生时，反应体系的溶液组成具有明显的特殊变化，具体表现在：在碱溶液沸点温度以下温度区

间, 溶剂主要以液态水存在, 反应体系状态很普通; 但在碱溶液沸点温度或者沸点温度附近, 溶剂中除了液态水与沸腾产生的气态水外, 还包含正在发生由液态水向气态水转变的临界态水。而且, 由于溶液中反应物及在先生成纳米尺度反应产物的存在, 根据异质形核原理, 其提供了大量沸腾汽化的质点, 从而使得反应体系处于全面沸腾汽化的特殊环境。在这一特殊环境下, 水中溶解的大气环境气体(氧气、氮气)的含量与状态也极为特殊(因为沸腾水蒸气、T 和碱反应生成的氢气的大量出现, 改变了水中溶解气体的饱和分压条件)。同时, 固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物与浓碱溶液反应, 在脱掉合金中 T 的过程中会生成的大量氢气, 这些短时生成的氢气以及大量异质形核沸腾汽化产生的水蒸汽作用于析氢脱 T 反应界面, 其引起的剧烈冲胀作用会进一步促进反应界面初始合金的持续纳米碎化及形状与成分重构过程; 而溶于碱溶液中的 T 盐也会改变反应溶液体系的物质组成。这些沸点温度下溶液的诸多特征都为反应提供了一个非常特殊的反应环境。在这一特殊的反应环境条件下, 将会发生特殊的反应过程, 使初始合金通过析氢脱 T 反应发生高效的纳米碎化及形状与成分重构, 从而使得低温或室温脱合金反应一般生成的三维网络状连续的纳米多孔结构难以稳定存在, 而是通过特殊的纳米碎化及形状与成分重构过程生成主要由含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜组成的絮状产物。这不仅极大地缩短目标薄膜状产物的制备时间, 同时获得了高的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的产率。而且, 由于特定碱溶液沸点温度的恒定特性, 温度控制可以极为精准, 从而使得产物形貌与成分的控制变得极为精准与简便。总之, 本发明对这一特殊反应环境的设计与应用, 巧妙地调控了反应产物的组成与形貌, 并极大地缩短目标产物的制备时间。

当采用固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物作为钛源时, 即使钛源为微米级的粉末或条带状样品, 其与传统的 TiO_2 作为钛源与强碱的水热法制备钛酸盐纳米薄膜或纳米管相比, 反应机理也明显不同。本发明所用浓碱溶液主要有两个作用: 1) 通过去合金反应脱掉固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物中的 T, 使 A 原子与 Ti 原子从 Ti-T 金属间化合物中游离出来。具体来说, 当固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物与强碱溶液在溶液沸点温度或该温度附近反应时, 在特殊的反应环境下, 首先发生的是 T 与强碱溶液的极为迅速的脱合金反应, 生成溶于水的 T 盐, 并产生氢气。当 T 以 T 盐的方式进入溶液中后, 固溶有 A 组元元素的 Ti-Al 金属间化合物中的 A 组元元素原子与 Ti 原子就被游离出来, Ti 可以很容易地与 O 等元素结合, 并进一步经形状与成分重构生成钛酸盐薄膜, 这一过程最短可以在数秒或数分钟内完成。2) 碱的存在, 可以使得 Ti 原子游离出来后, 在碱溶液沸点温度附近这一特殊环境下, 实现 Ti 原子与碱液中的阳离子、氧元素等结合, 经成分与形状重构生成纳米钛酸盐薄膜, 所需时间最短也可以在数秒或数分钟内完成。与此同时, 同样游离的 A 组元元素原子通过扩散, 聚集, 形核生成 A 纳米颗粒被镶嵌在纳米钛酸盐薄膜基体中。相比而言, 传统高压水热法采用稳定性极高的 TiO_2 为 Ti 源, 即使 TiO_2 为纳米级粉末时, 其仍然需要通过高压、高温、数小时甚至数天时间的反应才能首先破坏 TiO_2 的 Ti-O 键结构, 使 Ti 游离出来后再重新与 O 等元素以新的特定的方式结合生成钛酸盐薄膜。本发明实施例中提供有一个对比试验, 当采用粒径 50nm-100nm 的锐钛矿型纳米 TiO_2 为 Ti 源, 在 10mol/L 氢氧化钠水溶液沸点温度反应 10min 后, 其仍然为粒径为 50nm-100nm 的锐钛矿型纳米 TiO_2 (通过 XRD 峰的半高宽可以估计粒径的大小没有变化), 反应物几乎没有发生变化。因此, 对于反应产物的快速短时制备, 除了溶液沸点温度产生的特殊环境外, 固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物钛源的选择也十分重要。

其次, 创造性地发明了含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜材料、含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料的简易制备条件, 并以此为基础进一步通过热处理或酸处理制备了其它后续材料。所述初始合金与碱溶液在 $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{\text{碱液}}$ 反应, 对微观形貌为二维薄膜状产物的制备非常重要。在某一个对比实施例中, 常压下, 当含有固溶 Au 的 TiAl_3 金属间化合物初始合金粉末与 10mol/L 且为 35°C 的 NaOH 溶液反应 2h, 反应前后的原初始合金粉末的形状大致不变, 仍然为原破碎状且具有棱角的粉末状颗粒, 且其微观结构上也不生成大量的单片二维薄膜状产物, 而是生成纳米多孔结构的钛酸盐或纳米多孔结构的钛, 且这种纳米多孔结构通过三维网状链接的方式构成与原合金粉末形状一致的外观形貌, 其粒径大小仍然为初始合金粉末相当的大小, 主要为数微米或者数十微米级。因此, 室温附近的较低温度下所发生的初始合金与碱溶液的反应与本发明在 $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_{\text{碱液}}$, 尤其是该温度区间高温段($100^\circ\text{C} < T_1 \leq T_{\text{碱液}}$)的反应完全不同, 产物形貌也完全不同。本发明创造性地发明了通过固溶有 A 组元元素的 T-Ti 金属间化合物的初始合金制备含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜及含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料的制备方法。

具体来说,当反应温度取 $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$ 温度区间的低值范围 $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 100^{\circ}\text{C}$,且碱溶液主要由 NaOH 水溶液组成时,所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜目标产物的产率较低。但当碱溶液中含有 KOH,且含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜基体包含纳米钛酸钾薄膜基体时,可以大幅提高产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的产率;例如,当碱溶液主要由 KOH 水溶液组成,反应温度为 60°C 时,所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 50%;当反应温度为 71°C 时,所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 65%;当反应温度为 81°C 时,所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 75%;当反应温度为 91°C 时,所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 85%;当反应温度为 96°C 时,所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜目标产物的产率不低于 90%;

当反应温度取 $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$ 温度区间高值范围 $100^{\circ}\text{C} < T_1 \leq T_{f\text{溶液}}$ 时,无论碱的种类变化,所得产物中含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的产率均很高,且产物形貌与原初始合金粉末颗粒或条带形状完全不同;例如,当反应温度高于 101°C 时,可以得到高的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的产率,其产率一般为 95%~100%;当反应温度取常压下碱溶液沸点 $T_{f\text{溶液}}$ 时,可以得到更高的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜产率,其产率一般为 99%~100%;

第三,其四方面与其七方面制备含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管基体的工艺,相比传统以纳米氧化钛为前驱体的制备方法,均能极大地缩短产物的制备时间。具体来说,其四方面与其七方面的区别在于:其四方面首先制备含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜,然后将其在高温高压下制备含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管;而其七方面,跳过了专门的含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜的制备过程,在反应体系升温阶段生成含有 A 组元元素的纳米多孔钛酸盐基体,然后在高温高压保温阶段形成含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜并进一步形成含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管。其四方面的析氢脱 T 反应在 $T_1 \geq 60^{\circ}\text{C}$ 进行,优选为沸点温度附近进行,由于利用了剧烈的析氢脱 T 反应,在很短时间就实现了含有嵌生 A 纳米颗粒的二维纳米钛酸盐薄膜的制备(其一方面所述),因此,后续只需要较短时间的高温高压处理就可以实现含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备;其七方面在升温阶段的反应较慢,不太剧烈,因此没有利用剧烈的析氢脱 T 反应,其升温阶段得到的是纳米多孔钛酸盐结构的基体。从这个角度来说,其高温高压保温阶段将纳米多孔钛酸盐结构的基体转变成钛酸盐纳米管基体的难度较其四方面较大,所需时间也更长;但其七方面密闭容器中包含有由反应氢气产生的额外高压,其在相同 T_2 温度下的压力要高于其四方面所对应的压力,而高压有助于含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的形成;因此,从这个角度来说,其七方面在高温高压保温阶段形成含有嵌生 A 纳米颗粒的难度在压力角度又较其四方面较低。实际过程中,是两种情形博弈的结果,其四方面的方案在所需总的制备时间上要稍短于其七方面方案所需总制备时间,效率更高,但其七方面少了一个步骤,则更为简便,两者各有优势。总之,相比传统制备方法,其四方面与其七方面两种方案均极大的降低了含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备时间,其总反应时间均可不到 0.5h,具有积极意义。

第四,通过反应条件的精准控制,可以实现产物组成与形貌的精准控制。具体来说,当溶液中碱的浓度确定时,其常压下碱溶液所能加热到的沸点温度也就确定了,也就意味着反应条件中的压力与温度就被精准确定。在碱溶液沸点温度下,碱溶液中任何补充的过多热量都会转变为水的汽化热而不会使碱溶液温度升高,这就可以通过持续加热保持碱溶液的温度恒定为沸点温度。即使反应过程中,固溶有 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物的脱合金过程产生大量的反应潜热,仍然可以保证反应碱溶液的温度维持在碱溶液的沸点温度。

相比之下,传统高压水热合成法在高压与高温下进行产物的合成。当需要终止反应时,难以迅速地将压力与温度变为常温常压,再将样品取出,这一过程需要一定的时间完成。一般来说,对于化学反应,其一定温度与压力条件下对应一定组成与形貌的产物。当不能迅速地将碱溶液温度与压力变为常温常压,并将样品及时取出时,反应物在原温度与压力下的平衡被打破,可能会在其它较高的温度与较高的压力下发生组成与形貌的一定变化。而本发明中纳米钛酸盐薄膜的制备在常压敞口容器中进行,当需要反应终止时,只需要将冷水或者常温水在数秒的时间内迅速加入到反应容器中,或者通过冷的滤网冷却,几乎可以瞬时将反应体系的温度与浓度降低为反应不能继续进行的温度与浓度,从而使得原反应平衡产物的组成与形貌得到保留。因此,本发明所提供的技术方案可以获得组成与形貌非常稳定的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料。以此为基础,可以进一步制备组成与形貌稳定的含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料,以及含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米

TiO₂ 片粉等材料。而产物组成与形貌的稳定控制，是其能够得到广泛应用的关键因素之一，具有积极意义。

第五，实现了嵌生 A 纳米颗粒以镶嵌的方式在产物基体中的内嵌析出。掺杂 A 纳米颗粒对纳米钛酸盐、纳米钛酸、以及纳米 TiO₂ 的功能性应用具有非常重要的积极作用。目前，常规制备方法很难实现掺杂元素通过嵌生纳米颗粒的方式对纳米钛酸盐、纳米钛酸、钛酸纳米管的原位掺杂，其一般仅仅能实现掺杂纳米颗粒与基体材料机械混合后对其进行物理吸附掺杂。这些常规制备方法采取的策略主要是：通过制备出纳米钛酸盐、纳米钛酸、或纳米 TiO₂ 之后，再将通过别的方法制备的掺杂纳米颗粒与纳米钛酸盐、纳米钛酸、或纳米 TiO₂ 复合混合，从而制备出混合有掺杂纳米颗粒的纳米钛酸盐、纳米钛酸、或纳米 TiO₂ 复合材料，其中掺杂纳米颗粒主要通过物理吸附的方式依附在纳米钛酸盐、纳米钛酸、或纳米 TiO₂ 基体上。这种机械混合与物理依附的方式，不仅在原子尺度不利于掺杂纳米颗粒与基体的物理-化学交互作用，而且很容易造成掺杂纳米颗粒在纳米钛酸盐、纳米钛酸、或纳米 TiO₂ 基体上的脱落，从而造成复合材料性能的不稳与恶化。本发明则创造性地解决了上述问题：通过嵌生 A 纳米颗粒在各个对应基体中（包含纳米钛酸盐薄膜、钛酸薄膜、纳米 TiO₂ 片粉、钛酸盐纳米管、钛酸纳米管、TiO₂ 纳米管/棒）的内嵌分布，解决了嵌生 A 纳米颗粒的脱落问题，而且还极大地增强了嵌生 A 纳米颗粒与基体之间的物理-化学交互作用。

第六，利用固溶于 T-Ti 金属间化合物中的 A 组元元素，实现了 A 纳米颗粒在产物基体中的嵌生析出。一般来说，通过脱合金反应，一般得到纳米多孔金属或纳米多孔金属氧化物，但本发明发现，T-Ti 金属间化合物固溶的 A 组元元素在与热的浓碱反应过程中，其本身并不参与形成纳米多孔金属或纳米多孔金属氧化物的过程，而是以 A 纳米颗粒的方式聚集析出。说明在脱合金反应过程中，在特殊的情况下，A 组元元素具有特殊的反应演化过程。

第七，本发明其二十方面利用嵌生 A 金属纳米颗粒在酸溶液中的惰性特性，而具有超高比表面积的未经热处理的钛酸盐基体或者钛酸基体可以通过酸溶液反应去除的特点，创造性地提供了一种制备金属纳米颗粒的全新途径，具有非常重要的意义。该方法首先制备固溶有 A 的 T-Ti 金属间化合物，此时 A 元素为均匀分散状态，A 元素的原子之间一般不相连。即通过合金熔炼，首先实现 A 元素原子的均匀分散分布。然后，将固溶有 A 元素的 T-Ti 金属间化合物与热的浓碱溶液反应，使得 T 元素进入溶液，Ti 元素通过纳米碎化及成分与形状重构变成钛酸盐薄膜基体或者钛酸盐纳米管基体，而 A 元素则在这个过程中发生扩散、聚集、长大，生成主要由 A 元素组成的 A 纳米颗粒，并嵌生在钛酸盐薄膜基体或者钛酸盐纳米管基体中。最后，通过特定的酸溶液，将具有超高比表面积的未经热处理的钛酸盐基体或者钛酸基体反应去除，即可以得到可自由分散的 A 纳米颗粒。

第八，使所涉及产物材料的大规模工业生产成为了可能。本系列发明其一至其三方面关键步骤的反应压力为常压，不需要高压密闭容器；反应温度为溶液沸点温度或溶液沸点温度附近（根据溶液中碱浓度不同，其温度大致在 105°C~180°C，比较温和）；所需钛源主要为固溶 A 组元元素的 Ti-T 金属间化合物，其可以通过“合金熔炼+铸造+破碎”或者“合金熔炼+熔体甩带”等方法大规模制备。尤其重要的是，关键的反应时间可以短至数秒到数分钟，极为高效；而且反应温度、压力等条件可以精准控制并可以迅速终止反应并获得需要的产物。这些特点都极大地简化了生产过程，提高了生产效率，并降低了生产成本，使各相应产物的低成本、常压、高效大规模制备成为了可能。

因此，本发明的制备方法具有工艺简单、易于操作、高效、成本低的特点，可以制备包括纳米薄膜、纳米管等形貌在内的多种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐、纳米钛酸、以及纳米 TiO₂ 材料，在聚合物基纳米复合材料、陶瓷材料、催化材料、光催化材料、疏水材料、污水降解材料、杀菌涂层、防腐涂料、海工涂料等领域具有很好的应用前景。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制得的含有嵌生 Au 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的 TEM 低倍-高倍照片；

图 2 为本发明实施例 1 制得的含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO₂ 片的 TEM 照片；

图 3 为本发明实施例 2 制得的含有嵌生 Au 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜与含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO₂ 片混合产物的 TEM 照片；

图 4 为本发明实施例 3 制得的含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的 TEM 低倍-中倍-高倍照片；
图 5 为本发明实施例 3 制得的含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的 XRD 谱；
图 6 为本发明实施例 3 制得的 Au(Cu)纳米颗粒的 TEM 照片；
图 7 为本发明实施例 3 制得的 Au 纳米颗粒的 TEM 照片；
图 8 为本发明实施例 4 制得的含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的 TEM 照片；
图 9 为本发明实施例 4 制得的含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的 XRD 谱；
图 10 为本发明实施例 5 制得的含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的 TEM 照片；
图 11 为本发明对比实施例 1 制得的产物的 XRD 图谱；
图 12 为本发明对比实施例 1 反应前锐钛矿型 TiO_2 粉的 XRD 图谱。
图 13 为本发明对比实施例 2 反应产物的 SEM 低倍照片；
图 14 为本发明对比实施例 2 反应产物的 SEM 高倍照片；

具体实施方式

以下，将通过以下具体实施例对所述技术方案做进一步的说明：

实施例 1：

本实施例提供一种含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸钠薄膜材料、含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料、以及含有嵌生 Au 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片粉的制备方法及其用途，包括如下步骤：

按照 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ （原子百分比）的配比称取金属 Au、Ti 与 Al 原料，熔炼得到成分为 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ 的合金熔体；将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法制备成厚度为 $\sim 25\mu\text{m}$ 的条带状的初始合金，其主要由固溶有 Au 元素的 TiAl_3 金属间化合物组成。

常压下，将 0.25g 上述制得的 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ 初始合金条带加入 50ml 浓度为 10mol/L，温度为其沸点温度的 NaOH 水溶液中（约 119°C ），并不断搅拌。 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ 初始合金条带在与浓碱溶液反应的过程中通过剧烈的析氢脱 Al 反应发生纳米碎化，并同时经形状与成分重构生成扩散分布于碱溶液中的固态絮状产物。

析氢脱 Al 反应在 10s 内结束，继续保温 1min，确保反应彻底完成，然后在搅拌状态下，将 450ml 常温水一次性迅速倒入反应体系中，溶液中碱浓度在 2s 内降低到 1mol/L，温度的降低到 45°C 以下。

将所述固态絮状物质与碱溶液进行分离，经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸钠薄膜材料，其单一薄膜的厚度范围为 0.25nm~5nm，膜的平均面积大于 2000nm^2 ，且嵌生 Au 纳米颗粒的粒径为 1.0nm~10nm。

将上述与碱溶液分离后的固态絮状产物分散在水中，然后将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制在 2~5 之间。5min 后，进行固液分离、经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒二维纳米钛酸薄膜材料，其单一薄膜的厚度范围为 0.25nm~5nm，膜的平均面积大于 2000nm^2 ，且嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~10nm，其 TEM 形貌如图 1 的低倍-高倍照片所示；Au 纳米颗粒为嵌生分布在纳米钛酸薄膜，如果其通过吸附方式存在，则 TEM 观察视场内会有单一的与纳米钛酸薄膜分离的离散 Au 纳米颗粒。由于某些嵌生 Au 纳米颗粒直径大于薄膜厚度，因此某些 Au 纳米颗粒部分体积镶嵌在钛酸薄膜中。根据图 1 低倍照片团聚体的观察，结合 TEM 的电子束穿透情况，可以发现，团聚体的厚度极薄，说明团聚体不是结构稳定的近球形，而是大量薄膜的平铺聚集体，在 TEM 样品制备过程中，均匀地平铺在 TEM 碳网上。

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒二维纳米钛酸薄膜材料在 550°C 热处理 2 小时，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO_2 片粉。该锐钛矿型纳米 TiO_2 片的厚度范围为 1nm~20nm，平均面积大于 500nm^2 ，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径大小范围为 1.0nm~10nm；其 TEM 形貌如图 2 所示；由于纳米 TiO_2 片的厚度一般大于 Au 纳米颗粒的直径，因此 Au 纳米颗粒大部分都被纳米 TiO_2 片完全包裹并以嵌生方式存在。

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒二维纳米钛酸薄膜材料在 900°C 热处理 2 小时，得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的金红石型 TiO_2 片粉。该金红石型纳米 TiO_2 片的厚度范围为 2nm~25nm，其平均面积大于 250nm^2 ，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径大小范围为 1.5nm~12nm。

上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸钠薄膜材料、含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料、以及含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型或金红石型 TiO_2 片粉应用于聚合物基纳米复合材料、催化材料、光催化材料、污水降解材料领域，其中的嵌生 Au 纳米颗粒的存在可以明显增强材料的催化效率与污水降解效率。

实施例 2:

本实施例提供一种含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸钾薄膜材料、含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料、以及含有嵌生 Au 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片粉的制备方法及其用途，包括如下步骤：

按照 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{33}\text{Al}_{65.5}$ （原子百分比）的配比称取金属 Au、Ti 与 Al 原料，熔炼得到成分为 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{33}\text{Al}_{65.5}$ 的合金熔体；将该合金熔体凝固成铸锭，然后将铸锭破碎成粒径不超过 $50\mu\text{m}$ 的合金细粉，其主要由固溶有 Au 的 TiAl_2 金属间化合物组成；

常压下，将 0.5g 上述制得的 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{33}\text{Al}_{65.5}$ 初始合金细粉加入 50ml 浓度为 12mol/L ，温度为 $105^\circ\text{C}\sim 115^\circ\text{C}$ 的 KOH 水溶液中，并不断搅拌。 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{33}\text{Al}_{65.5}$ 初始合金在与浓碱溶液反应的过程中通过剧烈的析氢脱 Al 反应发生纳米碎化，并同时经形状与成分重构生成扩散分布于碱溶液中的固态絮状产物。

析氢脱 Al 反应在 20s 内结束，然后继续保温 2h 以确认析氢脱 Al 反应结束后，继续延长保温时间仍然可以获得相应的产物；保温过程中通过补充蒸发水维持溶液的体积为 50ml 不变。

2h 后，将包含有固态絮状产物的热的浓碱溶液倾倒在与水平面呈 45° 角且孔径分别为 $200\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 的四叠层铜网上，固态絮状产物被保留在四叠层铜网上，碱溶液则被滤掉，同时固态絮状产物的温度在 20s 内降低到 40°C 以下。

将上述所得固态絮状产物清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸钾薄膜材料，其单一薄膜的厚度范围为 $0.25\text{nm}\sim 6\text{nm}$ ，膜的平均面积不低于 1500nm^2 ，且嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 10\text{nm}$ ；

将上述所得固态絮状产物分散在水中后，将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制在 $2\sim 5$ 之间。 10min 后，进行固液分离、经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒二维纳米钛酸薄膜材料，其单一薄膜的厚度范围为 $0.25\text{nm}\sim 6\text{nm}$ ，膜的平均面积不低于 1500nm^2 ，且嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 10\text{nm}$ ；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料在 450°C 处理 1h ，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜与含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 片的混合产物。其中薄膜的厚度范围为 $0.25\text{nm}\sim 6\text{nm}$ ，膜的平均面积不低于 1500nm^2 ；锐钛矿型纳米 TiO_2 片的厚度范围为 $1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ，平均面积大于 500nm^2 ；且嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 $1.0\text{nm}\sim 10\text{nm}$ ；其 TEM 形貌如图 3 所示，可以观察到 Au 纳米颗粒以明显的嵌生方式与钛酸薄膜基体或纳米 TiO_2 片结合。说明析氢脱 Al 反应结束后继续保温 2h ，结合后续处理，仍然可以获得含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜和(或)嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型纳米 TiO_2 片目标产物。

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料在 550°C 热处理 2h ，得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO_2 片粉。该锐钛矿型纳米 TiO_2 片的厚度范围为 $1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ，平均面积大于 500nm^2 ，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径大小范围为 $1.0\text{nm}\sim 10\text{nm}$ ；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料在 700°C 热处理 2h ，得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO_2 片粉与含有嵌生 Au 纳米颗粒的金红石型片粉。该混合片粉中纳米 TiO_2 片的厚度范围为 $1\text{nm}\sim 25\text{nm}$ ，平均面积大于 300nm^2 ，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径大小范围为 $1.0\text{nm}\sim 12\text{nm}$ ；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料在 900°C 热处理 2h ，得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的金红石型 TiO_2 片粉。该金红石型纳米 TiO_2 片的厚度范围为 $2\text{nm}\sim 30\text{nm}$ ，平均面积大于 200nm^2 ，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径大小范围为 $1.5\text{nm}\sim 15\text{nm}$ 。

上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸钾薄膜材料、含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料，以及含有嵌生 Au 纳米颗粒的 TiO_2 片粉应用于光催化领域时，嵌生 Au 纳米颗粒的存在可以明显增强光催化转化的效率。

实施例 3:

本实施例提供含有嵌生 $\text{Au}(\text{Cu})$ 纳米颗粒的二维纳米钛酸钠薄膜材料、含有嵌生 $\text{Au}(\text{Cu})$ 纳米颗粒的二维纳米

钛酸薄膜材料、含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉的制备方法及其用途, 以及 Au(Cu)纳米颗粒与 Au 纳米颗粒的制备方法, 包括如下步骤:

按照 Au_{3.5}Cu_{0.5}Ti₂₄Al₇₂(原子百分比)的配比称取金属 Au、Cu、Ti 与 Al 原料, 熔炼得到成分为 Au_{3.5}Cu_{0.5}Ti₂₄Al₇₂的合金熔体; 将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法制备成厚度为~20μm 的条带状的初始合金, 其主要由固溶有 Au 与 Cu 元素的 TiAl₃金属间化合物组成。

常压下, 将 0.5g 上述制得的 Au_{3.5}Cu_{0.5}Ti₂₄Al₇₂ 初始合金条带加入 50ml 浓度为 10mol/L、温度为其沸点温度(约 119°C)的 NaOH 水溶液中, 并不断搅拌。Au_{3.5}Cu_{0.5}Ti₂₄Al₇₂ 初始合金在与浓碱溶液反应的过程中通过剧烈的析氢脱 Al 反应发生纳米碎化, 并同时经形状与成分重构生成扩散分布于碱溶液中的固态絮状产物。

析氢脱 Al 反应在 15s 内结束, 继续保温 1min 确保反应完成, 然后在搅拌状态下, 将 450ml 常温水一次性迅速倒入反应体系中, 溶液中碱浓度在 2s 内降低到 1mol/L, 温度的降低到 45°C 以下。

将所得固态絮状物质与溶液进行分离, 经清洗干燥, 即得到含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的二维纳米钛酸钠薄膜材料, 其单一薄膜的厚度范围为 0.25nm~7nm, 膜的平均面积不低于 500nm², 且嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~20nm, 少量 Cu 固溶在 Au(Cu)纳米颗粒中;

将上述所得固态絮状产物分散在水中后, 将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中, 使混合溶液 PH 值持续下降, 并最终将混合溶液的 PH 值控制在 2~5 之间。5min 后, 进行固液分离、经清洗干燥, 即得到含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒纳米钛酸薄膜材料, 其单一薄膜的厚度范围为 0.25nm~7nm, 膜的平均面积不低于 500nm², 且嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~20nm; 其 TEM 形貌如图 4 的低倍-中倍-高倍照片所示; 根据图 4 低倍照片团聚体的观察, 结合 TEM 的电子束穿透情况, 可以发现, 团聚体的厚度极薄, 说明团聚体不是结构稳定的近球形, 也不包含纳米多孔或多孔骨架结构, 而是大量薄膜的平铺聚集, 在 TEM 样品制备过程中, 均匀地平铺在 TEM 碳网上。由于 Au_{3.5}Cu_{0.5}Ti₂₄Al₇₂ 初始合金中 Au、Cu 的含量较高, 因此所得纳米钛酸薄膜中嵌生的 Au(Cu)纳米颗粒的含量也高, 如图 4 低倍照片所示。如此高的且均匀分布的 Au(Cu)纳米颗粒含量, 只能通过原位嵌生的方式生成, 因为不可能在如此小的尺度通过物理混合的方式均匀混合生成。此外, 由于嵌生 Au(Cu)纳米颗粒含量较高, 其对膜的形状有一定影响, 中倍图片所示的纳米钛酸薄膜的薄膜形貌不太明显, 但对应的高倍照片很明显地显示了卷曲的膜结构。图 5 为所得含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒纳米钛酸薄膜材料的 XRD 谱, 其清楚地显示了 Au 为主的 Au(Cu)纳米颗粒的对应衍射峰。由于纳米钛酸薄膜为低结晶度的钛酸, 因此, 其衍射峰不太明显。

将上述含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒纳米钛酸薄膜材料在 600°C 热处理 2 小时, 得到含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的锐钛矿型 TiO₂ 片粉。该锐钛矿型纳米 TiO₂ 片的厚度范围为 1nm~20nm, 平均面积大于 500nm², 嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的粒径大小范围为 1.0nm~20nm;

将上述含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒纳米钛酸薄膜材料在 900°C 热处理 2 小时, 得到含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的金红石型 TiO₂ 片粉。该金红石型纳米 TiO₂ 片的厚度范围为 2nm~30nm, 平均面积大于 250nm², 嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的粒径大小范围为 1.5nm~30nm。

将上述与碱溶液进行分离后的固态絮状物质与 1mol/L 的盐酸水溶液反应, 5min 后, 通过酸与絮状物质基体的反应使絮状物质基体溶于酸中, 同时 Au(Cu)纳米颗粒自由脱离出来, 即得到可自由分散的 Au(Cu)纳米颗粒, 其颗粒粒径大小为 2nm~100nm, 其 TEM 形貌如图 6 所示。由于 Au(Cu)纳米颗粒自由脱离后, 可以合并长大, 因此存在较大尺寸的颗粒。

将上述与碱溶液进行分离后的固态絮状物质与 1mol/L 的盐酸水溶液反应, 72h 后, 通过酸与絮状物质基体的反应使絮状物质基体溶于酸中, 同时通过较高浓度的酸与较长时间的反应将 Au(Cu)纳米颗粒中的 Cu 溶解, 即得到可自由分散的 Au 纳米颗粒, 其颗粒粒径大小为 2nm~200nm, 其 TEM 形貌如图 7 所示。由于 Au 纳米颗粒自由脱离后, 可以合并长大, 因此存在较大尺寸的颗粒。

将上述含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的二维纳米钛酸钠薄膜材料、含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料, 以及含有嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的锐钛矿型 TiO₂ 片粉应用于光催化领域, 嵌生 Au(Cu)纳米颗粒的存在可以明显增强该复合材料的光催化转化的效率。

实施例 4:

本实施例提供一种含有嵌生 CuO 纳米颗粒的二维纳米钛酸钠薄膜材料、含有嵌生 CuO 纳米颗粒的二维纳米钛酸薄膜材料、以及含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉的制备方法及其用途, 包括如下步骤:

按照 $\text{Cu}_2\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{73.5}$ (原子百分比) 的配比称取金属 Cu、Ti 与 Al 原料, 熔炼得到成分为 $\text{Cu}_2\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{73.5}$ 的合金熔体; 将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法制备成厚度为 $\sim 20\mu\text{m}$ 的条带状的初始合金, 其主要由固溶有 Cu 元素的 TiAl_3 金属间化合物组成。

常压下, 将 0.5g 上述制得的 $\text{Cu}_2\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{73.5}$ 初始合金条带加入 50ml 浓度为 10mol/L、温度为其沸点温度 (约 119°C) 的 NaOH 水溶液中, 并不断搅拌。 $\text{Cu}_2\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{73.5}$ 初始合金在与浓碱溶液反应的过程中通过剧烈的析氢脱 Al 反应发生纳米碎化, 并同时经形状与成分重构生成扩散分布于碱溶液中的固态絮状产物。

析氢脱 Al 反应在 15s 内结束, 继续保温 1min 确保反应完成, 然后在搅拌状态下, 将 450ml 常温水一次性迅速倒入反应体系中, 溶液中碱浓度在 2s 内降低到 1mol/L, 温度的降低到 45°C 以下。

将所得固态絮状产物与碱溶液进行分离, 经清洗干燥, 即得到含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸钠薄膜材料, 其单一薄膜的厚度范围为 0.5nm~6nm, 膜的平均面积不低于 1000nm^2 , 且嵌生 CuO 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~12nm;

将上述所得固态絮状产物分散在水中后, 将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中, 使混合溶液 PH 值持续下降, 并最终将混合溶液的 PH 值控制在 3~5 之间。5min 后, 进行固液分离、经清洗干燥, 即得到含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料, 其单一薄膜的厚度范围为 0.5nm~6nm, 膜的平均面积不低于 1000nm^2 , 且嵌生 CuO 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~12nm, 其 TEM 形貌如图 8 所示; CuO 纳米颗粒镶嵌分布在纳米钛酸薄膜中, 通过这种内生镶嵌, 保护了嵌生 CuO 纳米颗粒不被稀酸溶液反应去除。其 XRD 谱如图 9 所示, 其具有明显的 CuO 衍射峰, 且纳米钛酸薄膜基体为低结晶度钛酸。

将上述含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料在 600°C 热处理 2 小时, 得到含有嵌生 CuO 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO_2 片粉。所得锐钛矿型纳米 TiO_2 片的厚度范围为 1nm~20nm, 平均面积大于 500nm^2 , 嵌生 CuO 纳米颗粒的粒径大小为 1.0nm~15nm;

将上述含有嵌生 CuO 纳米颗粒纳米钛酸薄膜粉体材料在 900°C 热处理 2 小时, 得到含有嵌生 CuO 纳米颗粒的金红石型 TiO_2 片粉。该金红石型纳米 TiO_2 片的厚度范围为 2nm~30nm, 平均面积大于 200nm^2 , 嵌生 CuO 纳米颗粒的粒径大小范围为 1.5nm~20nm。

将上述含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸钠薄膜材料、含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料, 以及含有嵌生 CuO 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO_2 片粉应用于光催化领域, 嵌生 CuO 纳米颗粒的存在可以明显增强复合材料的光催化转化的效率。

作为家装涂料的应用: 将上述所述含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料在家具、器物、墙壁的表面, 作为涂料添加剂与涂料其它组分混合后一起进行涂装, 实现抗菌效果;

作为杀菌喷剂的应用: 将上述所述含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料与其它液体喷剂组分混合, 通过喷剂载体一起喷涂到家具、器物、织物、墙壁的表面, 实现抗菌效果;

作为防污涂料的应用: 将上述所述含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料替代传统防污涂料中的杀菌防污组分, 以实现防污效果;

抗菌织物中的应用: 将上述所述含有嵌生 CuO 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料分散后, 使其依附或涂覆在织物表面, 或与织物混编在一起, 从而使织物拥有抗菌、杀菌的效果与能力。

实施例 5:

本实施例提供一种含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的纳米钛酸钠薄膜材料、含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料、以及含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片粉的制备方法, 包括如下步骤:

按照 $\text{Au}_{1.5}\text{Pd}_{0.25}\text{Pt}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}\text{Ti}_{24}\text{Zn}_{73.5}$ (原子百分比) 的配比称取金属 Au、Pd、Pt、Cu、Ag、Ti 与 Zn 原料, 熔炼得到成分为 $\text{Au}_{1.5}\text{Pd}_{0.25}\text{Pt}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}\text{Ti}_{24}\text{Zn}_{73.5}$ 的合金熔体; 将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法制备成厚度为 $\sim 200\mu\text{m}$ 的条带状的初始合金, 其主要由固溶有 Au、Pd、Pt、Cu、Ag 元素的 TiZn_3 金属间化合物组成。

常压下, 将 0.5g 上述制得的 $\text{Au}_{1.5}\text{Pd}_{0.25}\text{Pt}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}\text{Ti}_{24}\text{Zn}_{73.5}$ 初始合金条带加入 50ml 浓度为 15mol/L、温度为其沸点温度 (约 140°C) 的 NaOH 水溶液中, 并不断搅拌。 $\text{Au}_{1.5}\text{Pd}_{0.25}\text{Pt}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}\text{Ti}_{24}\text{Zn}_{73.5}$ 初始合金在与浓碱溶液反应的过程中通过剧烈的析氢脱 Zn 反应发生纳米碎化, 并同时经形状与成分重构生成扩散分布于碱溶

液中的固态絮状产物。

析氢脱 Zn 反应在 1min 内结束，继续保温 1min 确保反应完成，然后在搅拌状态下，将 700ml 常温水一次性迅速倒入反应体系中，溶液中碱浓度在 2s 内降低到 1mol/L 以下，温度的降低到 45°C 以下。

将所得固态絮状产物与碱溶液进行分离，经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的纳米钛酸钠薄膜材料，其单一薄膜的厚度范围为 0.5nm~6nm，膜的平均面积不低于 1000nm²，且嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~15nm；

将上述所得固态絮状产物分散在水中后，将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制在 2~5 之间。5min 后，进行固液分离、经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料，其单一薄膜的厚度范围为 0.5nm~6nm，膜的平均面积不低于 1000nm²，且嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~15nm，其 TEM 形貌如图 10 所示。

将上述含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料在 550°C 热处理 3 小时，得到含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO₂ 片粉。所得锐钛矿型纳米 TiO₂ 片的厚度范围为 1nm~20nm，平均面积大于 500nm²，嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的粒径大小为 1.0nm~15nm；

将上述含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒纳米钛酸薄膜粉体材料在 900°C 热处理 2 小时，得到含有嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的金红石型 TiO₂ 片粉。所得金红石型纳米 TiO₂ 片的厚度范围为 2nm~30nm，平均面积大于 200nm²，嵌生 Au-Pd-Pt-Cu-Ag 纳米颗粒的粒径大小范围为 1.5nm~25nm。

实施例 6:

本实施例提供一种含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸钠纳米管、含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管、以及含有嵌生 Au 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的制备方法，包括如下步骤：

按照 Au₁Ti_{24.75}Al_{74.25}（原子百分比）的配比称取金属 Au、Ti 与 Al 原料，熔炼得到成分为 Au₁Ti_{24.75}Al_{74.25} 的合金熔体，将合金熔体凝固成铸锭，然后破碎成粒径不超过 1mm 的初始合金粗粉，其主要由固溶有 Au 元素的 TiAl₃ 金属间化合物组成。

常压下，将 0.5g 上述制得的 Au₁Ti_{24.75}Al_{74.25} 初始合金粗粉加入 50ml 浓度为 10mol/L、温度为其沸点温度（约 119°C）的 NaOH 水溶液中，并不断搅拌。Au₁Ti_{24.75}Al_{74.25} 初始合金在与浓碱溶液反应的过程中通过剧烈的析氢脱 Al 反应发生纳米碎化，并同时经形状与成分重构生成扩散分布于碱溶液中的固态絮状产物。

析氢脱 Al 反应在 5min 内结束，然后将上述包含有固态絮状物质的碱溶液密封于内衬为聚四氟乙烯的反应釜中，然后马上将密封反应釜及其内部的初始合金与 NaOH 水溶液在 10min 内温度升高到 250°C，然后保温 20min；

20min 后，将反应釜置于冷水中迅速降温。反应釜降温到常温后，将釜内压力恢复到常压，然后将反应釜内的固态物质与碱溶液分离、清洗、经干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸钠纳米管，其管的外径为 3nm~12nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~12nm；

将上述与碱溶液分离后的固态物质分散在水中后，将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制在 2~5 之间。5min 后，进行固液分离、经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管，其管的外径为 3nm~12nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~12nm；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管在 600°C 热处理 2h，即得含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO₂ 纳米管，所述锐钛矿型 TiO₂ 纳米管的外径为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~15nm；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管在 950°C 热处理 2h，即得含有嵌生 Au 纳米颗粒的金红石型 TiO₂ 纳米管/棒，所述金红石型 TiO₂ 纳米管/棒的外径为 3nm~25nm，管/棒的长度大于管/棒外径的 3 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~25nm。

实施例 7:

本实施例提供一种含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸钾纳米管、含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管、以及含有嵌生 Au 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管的制备方法，包括如下步骤：

按照 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Zn}_{74.25}$ （原子百分比）的配比称取金属 Au、Ti 与 Zn 原料，熔炼得到成分为 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Zn}_{74.25}$ 的合金熔体。将该合金熔体凝固成铸锭，其主要由固溶有 Au 元素的 TiZn_3 金属间化合物构成，然后将铸锭破碎成粒径不超过 $50\mu\text{m}$ 的合金细粉；

常压下，将 0.5g 上述制得的 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Zn}_{74.25}$ 初始合金细粉加入 50ml 浓度为 10mol/L、温度为其沸点温度（约 125°C ）的 KOH 水溶液中，并不断搅拌。 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Zn}_{74.25}$ 初始合金在与浓碱溶液反应的过程中通过剧烈的析氢脱 Zn 反应发生纳米碎化，并同时经形状与成分重构生成扩散分布于碱溶液中的固态絮状产物。

析氢脱 Zn 反应在 20s 内结束，然后将上述包含有固态絮状物质的碱溶液密封于内衬为聚四氟乙烯的反应釜中，然后马上将密封反应釜及其内部的初始合金与 NaOH 水溶液在 10min 内温度升高到 250°C ，然后保温 20min；

20min 后，将反应釜置于冷水中迅速降温。反应釜降温到常温后，将釜内压力恢复到常压，然后将反应釜内的固态物质与溶液分离、清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸钾纳米管，其管的外径范围为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，所述嵌生 Au 纳米颗粒的大小为 0.5nm~12nm；

将上述与碱溶液分离后的固态物质分散在水中后，将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制在 2~5 之间。5min 后，进行固液分离、经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管，其管的外径为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~12nm；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管在 600°C 热处理 2h，即得含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO_2 纳米管，所述锐钛矿型 TiO_2 纳米管的外径为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~15nm；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管在 950°C 热处理 2h，即得含有嵌生 Au 纳米颗粒的金红石型 TiO_2 纳米管/棒，所述金红石型 TiO_2 纳米管/棒的外径为 3nm~25nm，管/棒的长度大于管/棒外径的 3 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~25nm。

实施例 8：

本实施例提供一种含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸钠纳米管、含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管、以及含有嵌生 Au 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的制备方法，包括如下步骤：

按照 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Al}_{74.25}$ （原子百分比）的配比称取金属 Au、Ti 与 Al 原料，熔炼得到成分为 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Al}_{74.25}$ 的合金熔体，将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法制备成厚度为 $\sim 25\mu\text{m}$ 的条带状的初始合金，其主要由固溶有 Au 元素的 TiAl_3 金属间化合物组成。

常温常压下，将 0.5g 上述制得的初始合金条带与 50mL 浓度为 10mol/L 的 NaOH 水溶液置于内衬为聚四氟乙烯的密封反应釜中；然后马上将密封反应釜及其内部的初始合金与 NaOH 水溶液在 10min 内温度升高到 250°C ，然后保温 25min；

25min 后，将反应釜置于冷水中迅速降温。反应釜降温到常温后，将釜内压力恢复到常压，然后将反应釜内的固态物质与溶液分离、清洗干燥即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸钠纳米管，其管的外径范围为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，所述嵌生 Au 纳米颗粒的大小为 0.5nm~12nm；

将上述与碱溶液分离后的固态物质分散在水中后，将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制在 2~5 之间。5min 后，进行固液分离、经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管，其管的外径为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~12nm；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管在 600°C 热处理 2h，即得含有嵌生 Au 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO_2 纳米管，所述锐钛矿型 TiO_2 纳米管的外径为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~15nm；

将上述含有嵌生 Au 纳米颗粒的钛酸纳米管在 950°C 热处理 2h，即得含有嵌生 Au 纳米颗粒的金红石型 TiO_2 纳米管/棒，所述金红石型 TiO_2 纳米管/棒的外径为 3nm~25nm，管/棒的长度大于管/棒外径的 3 倍以上，嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~25nm。

实施例 9：

本实施例提供一种含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的钛酸钾纳米管、含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的钛酸纳米管、以及含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的制备方法，包括如下步骤：

按照 $\text{Au}_2\text{Ir}_{0.5}\text{Ti}_{32}\text{Zn}_{65.5}$ （原子百分比）的配比称取金属 Au、Ir、Ti、Zn 原料，熔炼得到成分为 $\text{Au}_2\text{Ir}_{0.5}\text{Ti}_{32}\text{Zn}_{65.5}$ 的合金熔体，将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法制备成厚度为 $\sim 25\mu\text{m}$ 的条带状的初始合金，其主要由固溶有 Au、Ir 元素的 TiZn_2 金属间化合物组成。

常温常压下，将 0.5g 上述制得的初始合金条带与 50mL 浓度为 10mol/L 的 KOH 水溶液置于内衬为聚四氟乙烯的密封反应釜中；然后马上将密封反应釜及其内部的初始合金与 NaOH 水溶液在 10min 内温度升高到 250°C ，然后保温 10min；

10min 后，将反应釜置于冷水中迅速降温。反应釜降温到常温后，将釜内压力恢复到常压，然后将反应釜内的固态物质与溶液分离、清洗干燥即得到含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的钛酸钾纳米管，其管的外径范围为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，所述嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的大小为 0.5nm~12nm；

将上述与碱溶液分离后的固态物质分散在水中后，将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制在 2~5 之间。5min 后，进行固液分离、经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的钛酸纳米管，其管的外径为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~12nm；

将上述含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的钛酸纳米管在 600°C 热处理 2h，即得含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的锐钛矿型 TiO_2 纳米管，所述锐钛矿型 TiO_2 纳米管的外径为 3nm~15nm，管的长度大于管外径的 5 倍以上，嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~15nm；

将上述含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的钛酸纳米管在 950°C 热处理 2h，即得含有嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的金红石型 TiO_2 纳米管/棒，所述金红石型 TiO_2 纳米管/棒的外径为 3nm~25nm，管/棒的长度大于管/棒外径的 3 倍以上，嵌生 Au-Ir 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~25nm。

实施例 10：

本实施例提供一种含有嵌生 Au 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜材料的制备方法，包括如下步骤：

按照 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Al}_{74.25}$ （原子百分比）的配比称取金属 Au、Ti 与 Al 原料，熔炼得到成分为 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Al}_{74.25}$ 的合金熔体；将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法制备成厚度为 $\sim 20\mu\text{m}$ 的条带状的初始合金，其主要由固溶有 Au 元素的 TiAl_3 金属间化合物组成。

常压下，将 0.25g 上述制得的 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Al}_{74.25}$ 初始合金条带加入 50ml 浓度为 15mol/L，温度 60°C 的 KOH 水溶液中，并不断搅拌。 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Al}_{74.25}$ 初始合金条带在与浓碱溶液反应的过程中通过剧烈的析氢脱 Al 反应发生纳米碎化，并同时经形状与成分重构生成扩散分布于碱溶液中的固态絮状产物。

析氢脱 Al 反应在 4min 内结束，继续保温 2min，确保反应彻底完成。然后，将包含有固态絮状产物的热碱溶液倾倒在水平面呈 45 度角的且孔径分别为 $200\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 的五叠层铜网上，固态絮状产物被保留在五叠层铜网上，碱溶液则被滤掉，同时固态产物的温度在 10s 内降低到 40°C 以下。

将所得固态絮状产物进一步清洗干燥，即得到产率 60% 以上的含有嵌生 Au 纳米颗粒的纳米钛酸钾薄膜材料，其单一薄膜的厚度为 0.25nm~5nm，膜的平均面积大于 1000nm^2 ；嵌生 Au 纳米颗粒的粒径大小为 1nm~12nm。

实施例 11：

本实施例提供一种含有嵌生 Au 纳米颗粒的纳米钛酸钠薄膜粉体材料、含有嵌生 Au 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜粉体材料的制备方法，包括如下步骤：

按照 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ （原子百分比）的配比称取金属 Au、Ti 与 Al 原料，熔炼得到成分为 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ 的合金熔体；将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法制备成厚度为 $\sim 25\mu\text{m}$ 的条带状的初始合金，其主要由固溶有 Au 元素的 TiAl_3 金属间化合物组成。

常压下，将 0.5g 上述制得的 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ 初始合金条带与 50ml 浓度为 10mol/L 的 NaOH 水溶液置于密闭容器中，一开始初始合金条带与碱溶液不接触；

将密闭容器内的温度，以及初始合金条带与碱溶液的温度升高到 180°C ，此时密闭容器内处于高压状态，然后将密闭容器内的 $\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ 初始合金条带与该温度的碱溶液混合，使之发生剧烈的析氢脱 T 反应，

$\text{Au}_{1.5}\text{Ti}_{24.5}\text{Al}_{74}$ 初始合金条带在高温高压反应过程中通过剧烈的析氢脱 Al 反应发生纳米碎化，并同时经形状与成分重构生成含 Au 的固态絮状产物。

析氢脱 Al 反应在 10s 内结束，10s 之后，将密闭容器及反应体系放入冷却水中迅速降温至室温附近，同时将密闭容器内压力降低至常压；

反应体系温度降至常温常压后，将固态絮状产物与碱溶液进行分离，经清洗，干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒的二维纳米钛酸钠薄膜粉体材料，其单一薄膜的厚度范围为 0.25nm~5nm，膜的平均面积大于 2000nm²，且嵌生 Au 纳米颗粒的粒径为 1.0nm~10nm。

将上述与碱溶液分离后的固态絮状产物分散在水中，然后将 0.025mol/L 的 HCl 溶液逐渐加入其中，使混合溶液 PH 值持续下降，并最终将混合溶液的 PH 值控制在 3~5 之间。5min 后，进行固液分离、经清洗干燥，即得到含有嵌生 Au 纳米颗粒二维纳米钛酸薄膜粉体材料，其单一薄膜的厚度范围为 0.25nm~5nm，膜的平均面积大于 2000nm²，且嵌生 Au 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~10nm。

对比实施例 1:

大气环境下，将 1g 粒径范围为 50nm~100nm 的锐钛矿型 TiO_2 粉加入到 50ml 浓度为 10mol/L 且温度为其沸点温度（119°C）的 NaOH 水溶液中，并不断搅拌。

10min 后，在搅拌状态下，将 450ml 常温温水迅速倒入反应体系中，溶液中碱浓度降低到 1mol/L，温度的降低到 40°C 以下。

将溶液中固态物质与溶液分离，经清洗、干燥，测得其产物的 XRD 图谱，如图 11 所示。

结合图 12 为该反应之前锐钛矿型 TiO_2 粉的 XRD 图，可与分析得到：反应 10min 后，锐钛矿型 TiO_2 几乎没有发生任何变化。根据 XRD 峰的宽度，可以判断出 TiO_2 颗粒的大小也未有发生明显变化。这一对比实施例表明，当 Ti 源为 TiO_2 粉时，大气环境下碱溶液的沸点温度，很难在短时间内将 TiO_2 的 Ti-O 键破坏。

对比实施例 2:

按照 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Al}_{74.25}$ （原子百分比）的配比称取金属 Au、Ti 与 Al 原料，熔炼得到成分为 $\text{Au}_1\text{Ti}_{24.75}\text{Al}_{74.25}$ 的合金熔体；将合金熔体凝固成合金锭，然后破碎成粒径不超过 30 μm 的初始合金粉末，其相组成主要由固溶有 Au 的 TiAl_3 组成。

常压下，将上述初始合金粉末与 10mol/L 且温度为 35°C 的 NaOH 溶液反应 2h，所得产物如图 13 与图 14 所示。可见，在该反应条件下，反应前后的原初始合金粉末的形状大致不变，仍然为原破碎状且具有棱角的粉末状颗粒，如图 13 与图 14 所示的棱角状形貌，且其微观结构上也不生成大量单片的二维薄膜状产物，而是纳米多孔网状结构构成的原棱角状粉末颗粒。因此，较低的温度下所发生的初始合金与碱溶液的反应平衡与本发明在碱溶液沸点温度附近发生的反应平衡完全不同，产物形貌也完全不同。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

权 利 要 求 书

1. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤制备：

步骤一，提供初始合金，所述初始合金包含 T 类元素、Ti 与 A 组元元素，且初始合金的相组成主要由固溶有 A 组元元素的 T-Ti 金属间化合物组成；其中，T 类元素包含 Al、Zn 中的至少一种，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 组元元素中含有 Ag 时，Ag 在 A 组元元素中的原子百分比含量低于 50%；

步骤二，将所述初始合金与温度为 T_1 的碱溶液反应，反应过程中反应界面以大于 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均速率由初始合金表面向内推进，且反应界面处的初始合金通过析氢脱 T 反应发生纳米碎化，并同时经形状与成分重构生成含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物；其中， $T_1 \geq 60^\circ\text{C}$ ；

步骤三，将步骤二所述反应体系中含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物的温度自 T_1 降低并收集含有嵌生 A 纳米颗粒的固态絮状产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料；其中，A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种。

2. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料的制备方法，其特征在于，通过将权利要求 1 所述制备的产物或权利要求 1 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料与酸溶液反应，收集固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料。

3. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO_2 片粉的制备方法，其特征在于，通过将权利要求 2 所述制备的产物或权利要求 2 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料进行热处理制备。

4. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备方法，其特征在于，包括如下步骤制备：

将含有权利要求 1 所述产物或嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜或（和）权利要求 2 所述产物或嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的固态物质与碱溶液密封于封闭容器中，随后在高于 $T_{f\text{溶液}}$ 的温度 T_2 进行高温高压处理；其中， $T_{f\text{溶液}}$ 为常压下所述参与反应碱溶液的沸点温度，且 $T_{f\text{溶液}} < T_2$ ；反应一定时间后，降低封闭容器的温度并使压力恢复到常压，收集最终固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管；其中，A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种。

5. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的制备方法，其特征在于，通过将权利要求 4 所述制备的产物或权利要求 4 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管与酸溶液反应，收集固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管。

6. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的制备方法，其特征在于，通过将权利要求 5 所述制备的产物或权利要求 5 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管进行热处理制备。

7. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备方法，其特征在于，通过如下步骤制备：

步骤 1)，提供初始合金，所述初始合金包含 T 类元素、Ti 与 A 组元元素，且初始合金的相组成主要由固溶有 A 组元元素的 T-Ti 金属间化合物组成；其中，T 类元素包含 Al、Zn 中的至少一种，A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种；且 A 组元元素中含有 Ag 时，Ag 在 A 组元元素中的原子百分比含量低于 50%；

步骤 2)，将所述初始合金与碱溶液密封于封闭容器中，随后将封闭反应体系温度加热至 T_2 并保温一段时间；其中， $100^\circ\text{C} < T_{f\text{溶液}} < T_2$ ； $T_{f\text{溶液}}$ 为常压下参与反应碱溶液的沸点温度，且 T_2 温度下反应容器内的压力高于常压；

步骤 3)，降低封闭容器的温度并使压力恢复到常压，收集最终固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管材料；其中，A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种。

8. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的制备方法，其特征在于，通过将权利要求 7 所述制备的产物或权利要求 7 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管与酸溶液反应，收集固态产物，即得到含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管。

9. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管/棒的制备方法，其特征在于，通过将权利要求 8 所述制备的产物或权利要求 8 所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管进行热处理制备。

10. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料, 通过包括权利要求 1 所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜材料的制备方法制备, 其特征包括:

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种, 且 A 中含有 Ag 时, Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%;

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种;

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~30nm;

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于纳米钛酸盐薄膜中;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的厚度为 0.25nm~7nm;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜的平均面积大于 500nm²;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸盐薄膜中, A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

11. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料, 通过包括权利要求 2 所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜材料的制备方法制备, 其特征包括:

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种, 且 A 中含有 Ag 时, Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%;

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种;

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~30nm;

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于纳米钛酸薄膜中;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的厚度为 0.25nm~7nm;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜的平均面积大于 500nm²;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米钛酸薄膜中, A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

12. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉, 通过包括权利要求 3 所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉的制备方法制备, 其特征包括:

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种, 且 A 中含有 Ag 时, Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%;

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种;

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~100nm;

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于纳米 TiO₂ 片粉中;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片的厚度为 1nm~40nm;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片的平均面积不低于 100nm²;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片的形状为板片状;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片粉中纳米 TiO₂ 的相组成包括板钛矿型 TiO₂、纳米锐钛矿型纳米 TiO₂、金红石型纳米 TiO₂ 中的至少一种;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 片中, A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

13. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管, 通过包括权利要求 4 所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备方法制备, 其特征包括:

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种, 且 A 中含有 Ag 时, Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%;

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种;

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~40nm;

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于钛酸盐纳米管中;

含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的外径范围为 2nm~25nm;

含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的平均长度大于其平均外径的 5 倍;

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管中, A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

14. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管，通过包括权利要求 5 所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的制备方法制备，其特征包括：

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~40nm；

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于钛酸纳米管中；

含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的外径范围为 2nm~25nm；

含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的平均长度大于其平均外径的 5 倍；

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

15. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒，通过包括权利要求 6 所述的一种含有嵌生纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的制备方法制备，其特征包括：

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~100nm；

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于 TiO₂ 纳米管/棒中；

含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的外径范围为 2nm~25nm；

含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的平均长度大于其平均外径的 3 倍；

含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒中纳米 TiO₂ 的相组成包括板钛矿型 TiO₂、纳米锐钛矿型 TiO₂、金红石型 TiO₂ 中的至少一种；

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 纳米管/棒中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

16. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管，通过包括权利要求 7 所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的制备方法制备，其特征包括：

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~35nm；

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于钛酸盐纳米管中；

含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的外径范围为 2nm~25nm；

含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管的平均长度大于其平均外径的 5 倍；

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸盐纳米管中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

17. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管，通过包括权利要求 8 所述的一种含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的制备方法制备，其特征包括：

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~35nm；

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于钛酸纳米管中；

含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的外径范围为 2nm~25nm；

含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管的平均长度大于其平均外径的 5 倍；

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的钛酸纳米管中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

18. 一种含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒，通过包括权利要求 9 所述的一种含有嵌生纳米颗粒的 TiO₂ 纳

米管/棒的制备方法制备，其特征包括：

A 组元元素包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%；

A 纳米颗粒包括 A 组元元素纳米颗粒、A 组元元素氧化物纳米颗粒中的至少一种；

A 纳米颗粒的粒径范围为 1.0nm~100nm；

A 纳米颗粒主要通过嵌生的方式存在于 TiO₂ 纳米管/棒中；

含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的外径范围为 2nm~25nm；

含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒的平均长度大于其平均外径的 3 倍；

含有嵌生 A 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米管/棒中纳米 TiO₂ 的相组成包括板钛矿型 TiO₂、纳米锐钛矿型 TiO₂、金红石型 TiO₂ 中的至少一种；

所述含有嵌生 A 纳米颗粒的纳米 TiO₂ 纳米管/棒中，A 组元元素与 Ti 的摩尔比满足 $0 < C_A/C_{Ti} \leq 0.30$ 。

19. 根据权利要求 1-9 任一项所述制备方法制得的产物材料，或权利要求 10-18 任一项所述的材料在包括聚合物基纳米复合材料、陶瓷材料、催化材料、光催化材料、疏水材料、污水降解材料、杀菌涂层、防腐涂料、海工涂料中的应用。

20. 一种金属纳米颗粒的制备方法，其特征在于，将权利要求 1、2、4、5、7、8 任一项所述制备方法制得的产物材料，或权利要求 10、11、13、14、16、17 任一项所述的材料与酸溶液反应，去除 A 纳米颗粒所嵌生依附的基体，即得到可自由分散的 A 纳米颗粒；其中，所述 A 纳米颗粒主要由 A 组元元素纳米颗粒组成。

21. 根据权利要求 20 所述的一种金属纳米颗粒的制备方法，其特征在于，所述 A 纳米颗粒的成分主要由 A 组元元素组成，其中，A 包含 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag、Cu、Ni、Fe、Co 中的至少一种，且 Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag 的原子百分比含量占 40% 以上，且 A 中含有 Ag 时，Ag 在 A 中的原子百分比含量低于 50%。

22. 根据权利要求 20 所述的一种金属纳米颗粒的制备方法，其特征在于，所述 A 纳米颗粒的粒径范围为 1.5nm~250nm。

23. 根据权利要求 1-9 任一项所述制备方法制得的产物材料，或权利要求 10-18 任一项所述的材料在家装涂料、杀菌喷剂、防污涂料中的应用；其中，所述产物材料或材料中 A 纳米颗粒的成分组成包含 Cu、Ag 中的至少一种；

作为家装涂料的应用，其特征在于，将上述所述含 Cu 或(和)Ag 的产物材料或材料在家具、器物、墙壁的表面，作为涂料添加剂与涂料其它组分混合后一起进行涂装，实现抗菌效果；

作为杀菌喷剂的应用，其特征在于，将上述所述含 Cu 或(和)Ag 的产物材料或材料与其它液体喷剂组分混合，通过喷剂载体一起喷涂到家具、器物、织物、墙壁的表面，实现抗菌效果；

作为防污涂料的应用，其特征在于，将上述所述含 Cu 或(和)Ag 的产物材料或材料替代传统防污涂料中的杀菌防污组分，以实现防污效果。

24. 根据权利要求 1-9 任一项所述制备方法制得的产物材料，或权利要求 10-18 任一项所述的材料，在抗菌织物中的应用；其中，所述产物材料或材料中 A 纳米颗粒的成分组成包含 Cu、Ag 中的至少一种；其特征在于，将上述所述含 Cu 或(和)Ag 的产物材料或材料分散后，使其依附或涂覆在织物表面，或与织物混编在一起，从而使织物拥有抗菌、杀菌的效果与能力。

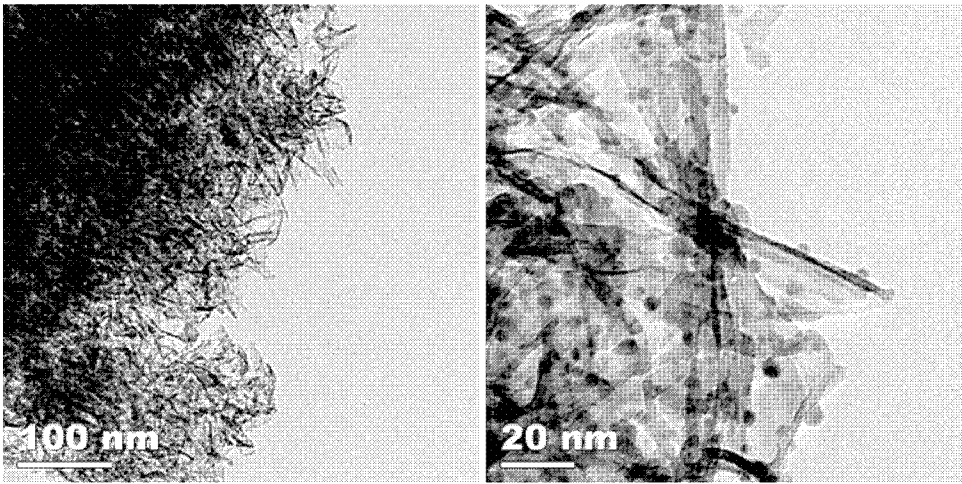


图 1

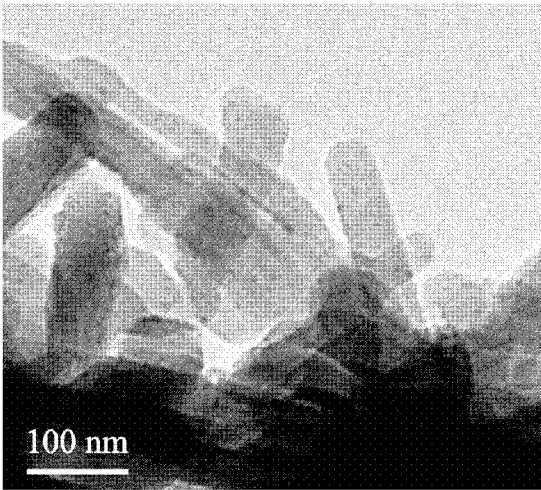


图 2

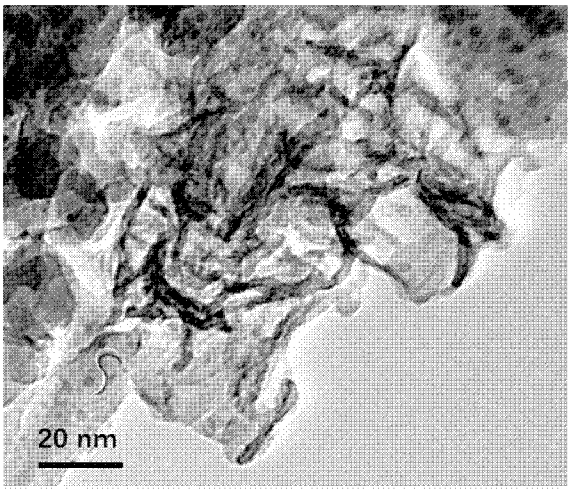


图 3

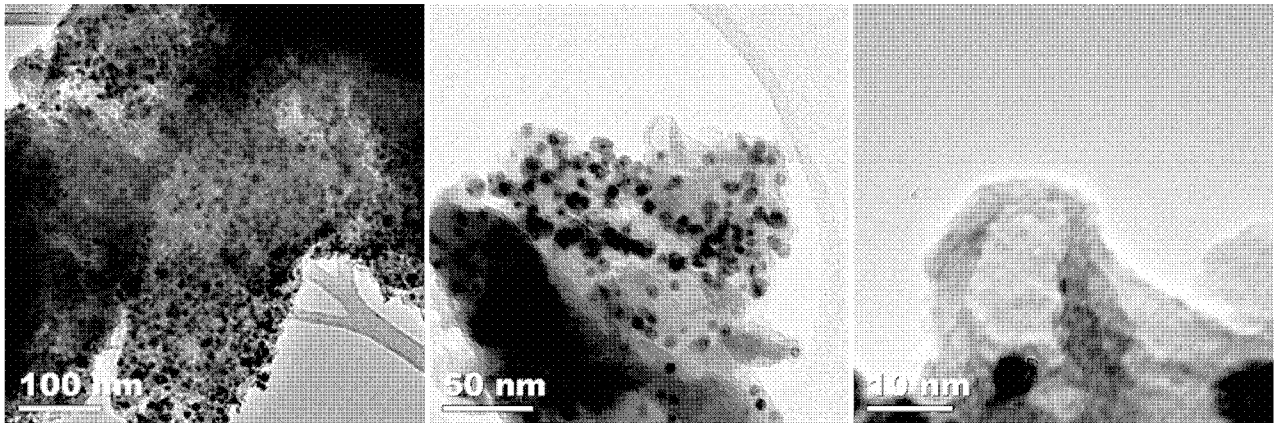


图 4

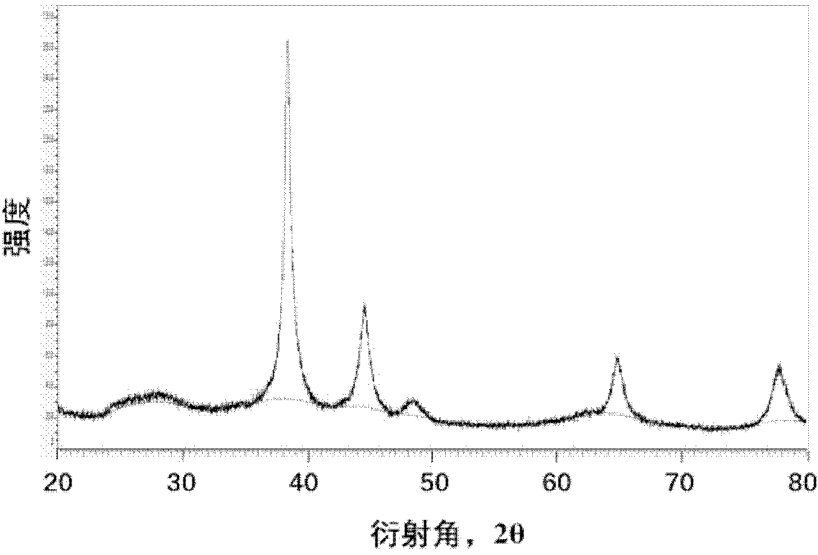


图 5

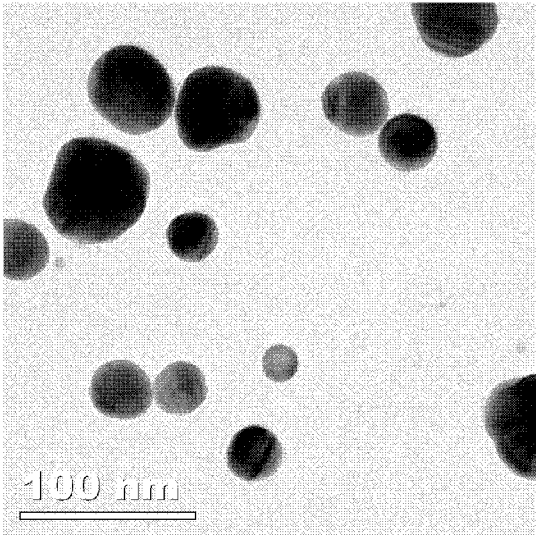


图 6

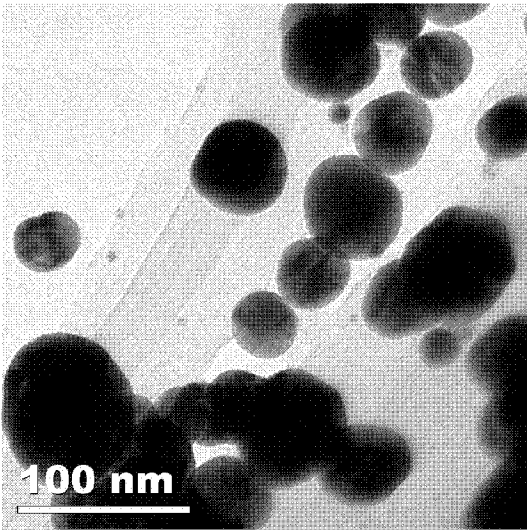


图 7

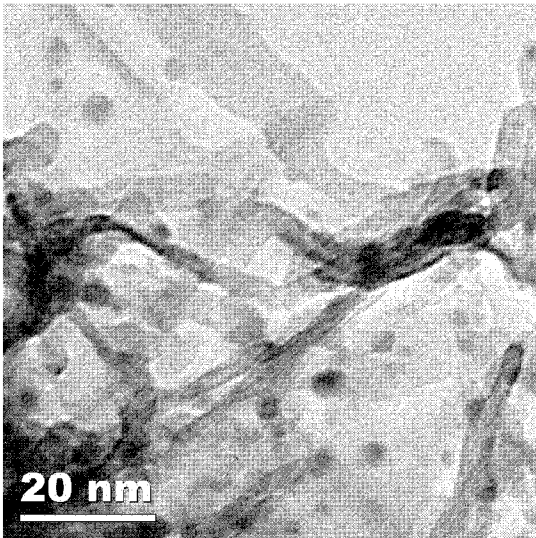


图 8

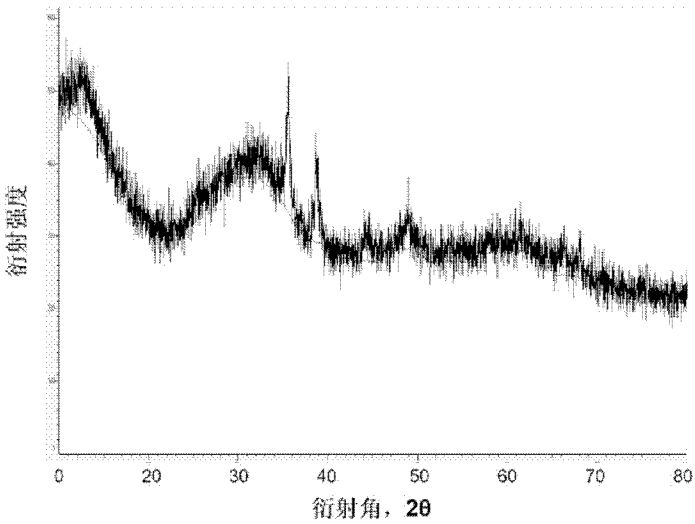


图 9

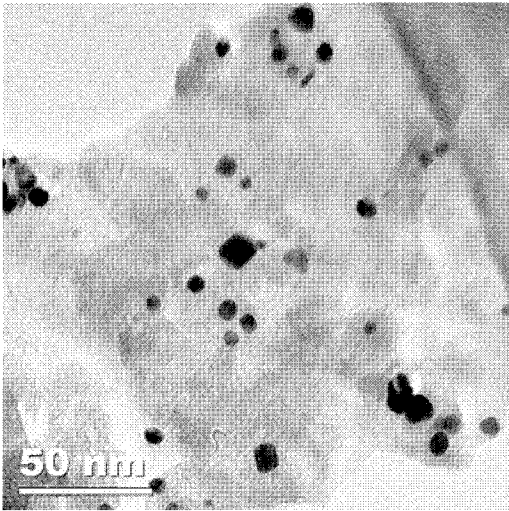


图 10

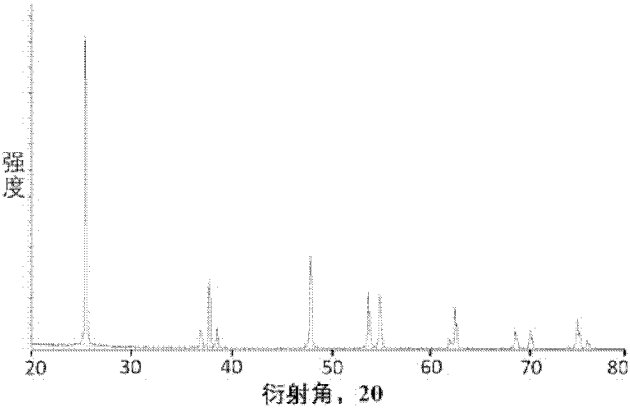


图 11

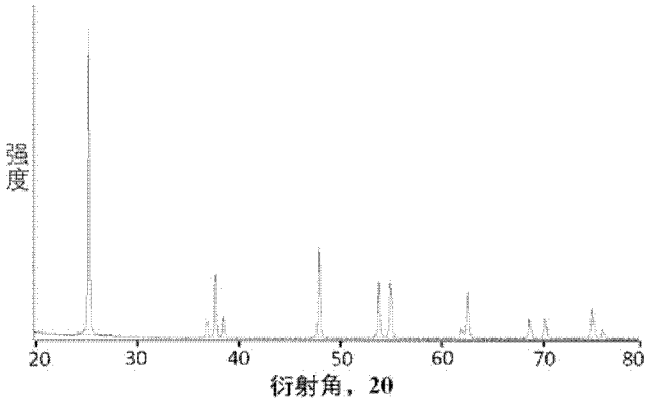


图 12

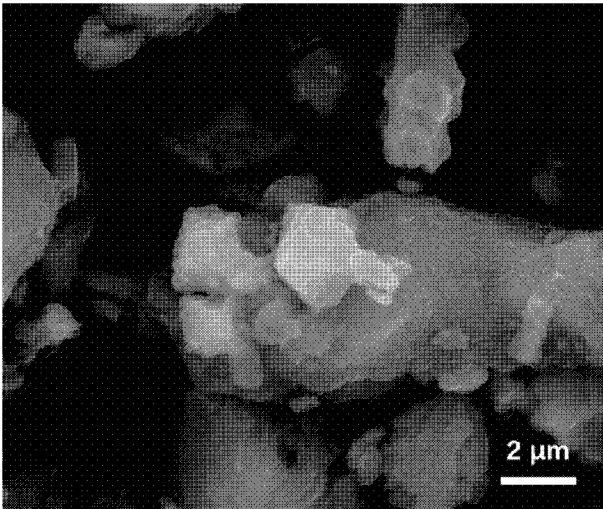


图 13

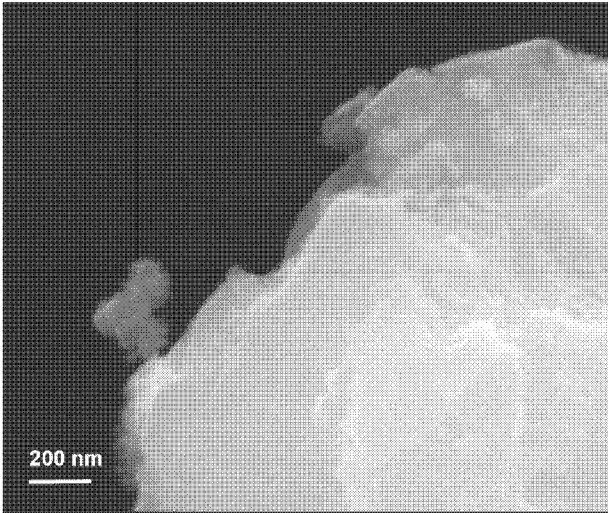


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/088184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 23/00(2006.01)i; C01G 23/047(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i

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)

C01G 23/-, B82Y 40/-

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)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE: 钛酸盐, 钛酸钠, 合金, 掺杂, 碱, 氢氧化钠, 金属间化合物, 薄膜, titanate, sodium titanate, alloy, doping, alkali, sodium hydroxide, intermetallic compound, membrane, film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104628029 A (UNIVERSITY OF JINAN) 20 May 2015 (2015-05-20) description, paragraphs [0007]-[0018]	1-24
A	CN 101880874 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 10 November 2010 (2010-11-10) entire document	1-24
A	CN 108946796 A (NORTH CHINA ELECTRIC POWER UNIVERSITY) 07 December 2018 (2018-12-07) entire document	1-24
A	CN 103229048 A (ROBERT BOSCH GMBH) 31 July 2013 (2013-07-31) entire document	1-24
A	CN 101842923 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 22 September 2010 (2010-09-22) entire document	1-24
A	JP 2010254482 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) 11 November 2010 (2010-11-11) entire document	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 July 2022

Date of mailing of the international search report

15 July 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)**
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/088184

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104628029	A	20 May 2015	None			
CN	101880874	A	10 November 2010	None			
CN	108946796	A	07 December 2018	None			
CN	103229048	A	31 July 2013	KR	20140002665	A	08 January 2014
				WO	2012076230	A2	14 June 2012
				JP	2014505962	A	06 March 2014
				US	2013316228	A1	28 November 2013
				DE	102010062726	A1	14 June 2012
				EP	2649437	A2	16 October 2013
CN	101842923	A	22 September 2010	WO	2009028530	A1	05 March 2009
				KR	20100066467	A	17 June 2010
				US	2011073804	A1	31 March 2011
				TW	200927660	A	01 July 2009
				JP	WO2009028530	A1	02 December 2010
				EP	2184797	A1	12 May 2010
JP	2010254482	A	11 November 2010	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/088184

A. 主题的分类 C01G 23/00(2006.01)i; C01G 23/047(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i 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) C01G 23/-, B82Y 40/- 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)) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE: 钛酸盐, 钛酸钠, 合金, 掺杂, 碱, 氢氧化钠, 金属间化合物, 薄膜, titanate, sodium titanate, alloy, doping, alkali, sodium hydroxide, intermetallic compound, membrane, film				
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		
A	CN 104628029 A (济南大学) 2015年5月20日 (2015 - 05 - 20) 说明书第[0007]-[0018]段	1-24		
A	CN 101880874 A (西安交通大学) 2010年11月10日 (2010 - 11 - 10) 全文	1-24		
A	CN 108946796 A (华北电力大学) 2018年12月7日 (2018 - 12 - 07) 全文	1-24		
A	CN 103229048 A (罗伯特·博世有限公司) 2013年7月31日 (2013 - 07 - 31) 全文	1-24		
A	CN 101842923 A (石原产业株式会社) 2010年9月22日 (2010 - 09 - 22) 全文	1-24		
A	JP 2010254482 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 2010年11月11日 (2010 - 11 - 11) 全文	1-24		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。				
<table><tr><td>* 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</td><td>“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</td></tr></table>			* 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
* 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 2022年7月6日		国际检索报告邮寄日期 2022年7月15日		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 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 李应会 电话号码 86-10-62084694		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/088184

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104628029	A	2015年5月20日	无			
CN	101880874	A	2010年11月10日	无			
CN	108946796	A	2018年12月7日	无			
CN	103229048	A	2013年7月31日	KR	20140002665	A	2014年1月8日
				WO	2012076230	A2	2012年6月14日
				JP	2014505962	A	2014年3月6日
				US	2013316228	A1	2013年11月28日
				DE	102010062726	A1	2012年6月14日
				EP	2649437	A2	2013年10月16日
CN	101842923	A	2010年9月22日	WO	2009028530	A1	2009年3月5日
				KR	20100066467	A	2010年6月17日
				US	2011073804	A1	2011年3月31日
				TW	200927660	A	2009年7月1日
				JP	W02009028530	A1	2010年12月2日
				EP	2184797	A1	2010年5月12日
JP	2010254482	A	2010年11月11日	无			