

(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
2019年3月14日 (14.03.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/047602 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 27/04 (2006.01) **G01N 27/48** (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01) **G01N 27/30** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/093955
- (22) 国际申请日: 2018年7月2日 (02.07.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710803182.X 2017年9月8日 (08.09.2017) CN
- (71) 申请人: 南通纺织丝绸产业技术研究院(NANTONG TEXTILE AND SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 苏州大学(SOOCHOW

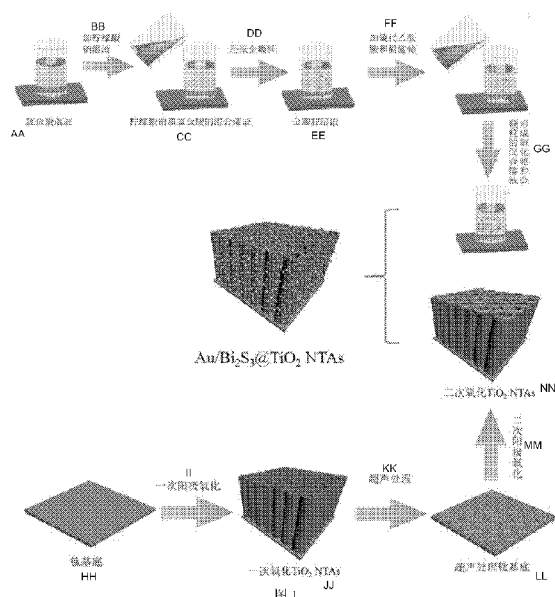
UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路8号, Jiangsu 215000 (CN)。

- (72) 发明人: 赖跃坤(LAI, Yuekun); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 沈佳丽(SHEN, Jiali); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 黄剑莹(HUANG, Jianying); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 何吉欢(HE, Jihuan); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。

- (74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江苏

(54) Title: METHOD FOR PREPARING BISMUTH SULFIDE-MODIFIED GOLD NANOPARTICLES/SODIUM DIOXIDE NANOTUBE STRUCTURE AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法及应用



AA Chlorosulfonic acid solution
BB Add sodium citrate solution
CC Mixed solution of sodium citrate and chlorosulfonic acid
DD Reduce gold particles
EE Gold particle solution
FF Add ammonium thiosulfate and bismuth sulfide
GG Form mixed solution of bismuth sulfide and gold particles
HH Iron substrate
II One-step anodic oxidation
JJ One-step oxidation of TiO₂ nanotube arrays (NTAs)
LL Ultrasonic processing of titanium substrate
MM Two-step anodic oxidation
NN Two-step oxidation of TiO₂ NTAs

(57) Abstract: A method for preparing bismuth sulfide-modified gold nanoparticles/a sodium dioxide nanotube structure and an application thereof, the method comprising: selecting a substrate, and pre-processing the substrate; preparing a TiO₂ nanotube array on the substrate by means of two-step anodic oxidation; obtaining gold particles by means of reduction; preparing a bismuth sulfide and gold particle compound solution; placing the TiO₂ nanotube array into the bismuth sulfide and gold particle compound solution, and preparing bismuth sulfide-modified gold nanoparticles/a sodium dioxide nanotube structure by means of an oven method. The bismuth sulfide-modified gold nanoparticles/sodium dioxide nanotube structure prepared by the foregoing method may be applied to organic pollutant degradation catalysts, compound materials and non-enzymatic glucose sensors.

(57) 摘要: 一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法及应用, 该方法包括: 选择基底, 对所述基底预处理; 两次阳极氧化法在所述基底上制备TiO₂纳米管阵列; 通过还原获得金颗粒; 配制硫化铋和金颗粒复合溶液; 将所述TiO₂纳米管阵列放入所述硫化铋和金颗粒复合溶液中, 通过烘箱法制得硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。通过上述方法制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构可以应用于有机污染物降解催化剂、复合材料和非酶葡萄糖传感器。

省苏州市工业园区金芳路18号B3幢二层
214室, Jiangsu 215000 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法及应用

技术领域

本发明涉及材料技术领域，具体涉及一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管三元结构的制备方法、非酶葡萄糖传感器和复合材料及其在光催化降解污染物等有机污染物领域的应用。

背景技术

绿色环保，清洁能源的需求已经成为当今世界的一个主流趋势，半导体光催化作为处理全球能源危机和环境污染的潜在解决方案引起了广泛的关注。许多科学家纷纷开展了用于光催化降解污染物的纳米结构材料的研究。作为半导体材料的二氧化钛 (TiO_2) 在科学家中受到暴风雨般的欢迎。二氧化钛(TiO_2)具有优异的化学稳定性、光电特性、生物相容性及抗腐蚀性等特点，已经广泛应用于光催化降解污染物、燃料敏化太阳能电池、生物医用材料、气体传感器和光解水制氢等方面。纳米 TiO_2 除了具有与普通纳米材料一样的表面效应、低尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应外，还具有其特殊的性质，尤其是催化性能。一维 TiO_2 纳米结构（电线，棒，带和管），由于有益的几何效应，如定向电荷传输和正交电子-空穴分离，引起了相当大的关注。其中，由于其制造和控制的容易性，已经深入研究了 TiO_2NTs 的形态，较 TiO_2 纳米颗粒 TiO_2 纳米管阵列具有比表面积大、表面能高、易回收利用以及电子和空穴的负荷率较低等优点。但是， TiO_2 纳米管阵列仍存在着一些缺点，限制了它在很多方面的应用。如，（1） TiO_2 的禁带宽度较宽(锐钛矿为 3.2 eV，金红石为 3.0 eV)，只能吸收 3-5% 的太阳光能($\lambda < 387\text{nm}$)，利用率低；（2） TiO_2 纳米管的光生电子空穴对的复合率仍然较高，光催化活性低。

发明内容

本发明目的是提供一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，解决上述问题。

本发明的技术方案是：

一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，该方法包括如下步骤：

选择基底，对所述基底预处理；

两次阳极氧化法在所述基底上制备 TiO_2 纳米管阵列；

通过还原获得金颗粒；

配制硫化铋和金颗粒复合溶液；

将所述 TiO_2 纳米管阵列放入所述硫化铋和金颗粒复合溶液中，通过烘箱法制得硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。

进一步的，所述基底为钛片，所述钛片为纯钛或者钛合金，所述基底预处理为依次采用稀硝酸、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗所述基底 20-40min。

进一步的，所述两次阳极氧化法在所述基底上制备 TiO_2 纳米管阵列具体包括：以经过预处理的基底作为阳极，铂片作为阴极，同时插入电解液中进行两次阳极氧化，阳极氧化制得初级 TiO_2 纳米管阵列，将所述初级 TiO_2 纳米管阵列煅烧获得锐钛矿型 TiO_2 纳米管阵列。

进一步的，所述电解液为氟化铵和水的乙二醇溶液，所述乙二醇溶液中，氟化铵的质量百分比浓度为 0.2-0.8wt%，水的体积百分比浓度为 2.0-4.0v%，所述两次阳极氧化中，在进行第一次阳极氧化时的电压为 40-60V，时间为 1-3h，在进行第二次阳极氧化时的电压为 40-60V，时间为 3-10min，所述煅烧的温度为 400-500℃，煅烧的时间为 1-3h，煅烧的升温 and 降温速率均为 3-8℃/min。

进一步的，所述通过还原获得金颗粒包括：用 HAuCl_4 油浴搅拌，煮沸后加柠檬酸钠，改变时间，得到 AuNPs 溶液。

进一步的，所述配制硫化铋和金颗粒复合溶液包括在 AuNPs 溶液中加入硫代乙酰胺和醋酸铋，放入烘箱中反应，得到硫化铋和金颗粒复合溶液。

进一步的，所述将所述 TiO_2 纳米管阵列放入所述硫化铋和金颗粒复合溶液中，通过烘箱法制得硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构包括：将所述 TiO_2 纳米管阵列经前处理后，浸入所述硫化铋和金颗粒复合溶液中，然后放入烘箱中，在 37℃ 的条件下加热 4h，得到硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。

上述方式所制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构能够应用于有机染料污染物降解催化剂。

上述方式所制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构还能够应用在复合材料中。

上述方式所制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构还能够应用于非葡萄糖传感器中。

本发明提供了一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，其所制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构一方面提高了 TiO_2 纳米管结构的光电效应；另一方面提高二氧化钛纳米管结构的催化能力，以达到在可见光照射下对亚甲基蓝等有机污染物

的降解以及用于制作非酶葡萄糖传感器。与未修饰的 TiO_2 纳米管比较，硫化铋修饰金纳米颗粒的 TiO_2 纳米管结构光电性能显著提高，同时具备良好的化学稳定性和重复利用性。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。其中，

图 1 为本发明的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法的流程示意图；

图 2 为本发明制得的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 SEM 图，其中，(a)、(b)、(c)、分别为浸渍硫化铋金纳米颗粒溶液的浓度为 0.02%、0.01%、0.005% 的硫化铋修饰金纳米颗粒负载二氧化钛纳米管结构的 SEM 图；

图 3 中 a，b 为本发明实施例 1 中制得的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 SEM 图，c 为实施例 1 中制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 EDS 图，d 为实施例 1 中制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的元素分布图谱；

图 4 为实施例 1 中制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 TEM 图、HRTEM 图和 mapping。视图(a)、(b)、(c)为硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 TEM 图，视图(d)、(e)为硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 HRTEM 图，视图(f)为视图(c)的 mapping；

图 5 为实施例 1 中未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、硫化铋金纳米颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、单纯金颗粒修饰 TiO_2 纳米管阵列和单纯硫化铋修饰 TiO_2 的 XPS 图，其中图(a)为全谱图，图(b)、(c)、(d)为实施例 1 中制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的金、铋、硫窄谱图；

图 6 为实施例 1 中未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、不同浓度硫化铋金纳米颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、单纯金颗粒修饰 TiO_2 纳米管阵列和单纯硫化铋修饰 TiO_2 的荧光光谱图；

图 7 为实施例 1 中未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、不同浓度硫化铋修饰金纳米颗粒的 TiO_2 纳米管阵列、单纯金颗粒修饰 TiO_2 纳米管阵列和单纯硫化铋修饰 TiO_2 纳米管阵列的光电流响应图；

图 8 为实施例 1 中经硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列对不同浓度葡萄糖溶液的氧化曲线；

图 9 为实施例 1 中经硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列对不同浓度葡萄糖溶液的响应

阶梯曲线；

图 10 为实施例 1 中硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列做非酶葡萄糖传感器时对抗坏血酸、尿酸等的干扰影响阶梯曲线图；

图 11 为实施例 1 中未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、金修饰 TiO_2 纳米管阵列和硫化铋修饰的二氧化钛纳米管阵列在紫外光和可见光下降解亚甲基蓝的效率图；视图 b，d 分别为视图 a，c 对应样品的紫外吸收波长图。

具体实施方式

本发明对二氧化钛纳米管阵进行一系列改性处理来优化它本身的缺点如掺杂金属、非金属以及半导体纳米粒子与 TiO_2 纳米管阵列结合。为了保持 TiO_2 极好的电荷转移性能和光腐蚀性，使用窄带隙半导体来使 TiO_2NTs 易于感光，因此硫族化合物引起重视，最近，对铋基半导体已经引起了相当大的关注。硫化铋 (Bi_2S_3) 是具有窄带隙 ($\sim 1.3\text{eV}$) 的光响应半导体，高吸收系数的层状半导体， Bi_2S_3 在催化、传感器、光电纳米器件和锂离子电池等领域具有潜在的应用。贵金属纳米颗粒 (Ag 、 Cu 、 Pt) 分散在 TiO_2 纳米管表面可协助捕获光生电子，加速电子空穴的分离，进而抑制光生电子和空穴复合。在检测葡萄糖方面的应用，具有更优越的催化性能，对于几乎所有的人类历史，黄金因其天然美丽，不变性和独特的延展性和耐久性的平衡而被追捧。 Au 纳米颗粒的结合也可以作为电子阱，有助于电荷分离，并且由于局部表面等离子共振 (LSPR) 效应，在可见光下对 TiO_2 进行敏化。在两个半导体 (Bi_2S_3 - TiO_2) 之间添加 Au 纳米颗粒能够减少陷阱状态俄歇率，并部分补偿表面陷阱位点的负面影响，从而提高光转换效率。

请参阅图 1，图 1 为本发明的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法的流程示意图。如图 1 所示，本发明提供一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，包括以下步骤：

选择基底，对所述基底预处理；

两次阳极氧化法在所述基底上制备 TiO_2 纳米管阵列；

通过还原获得金颗粒；

配制硫化铋和金颗粒复合溶液；

将所述 TiO_2 纳米管阵列放入所述硫化铋和金颗粒复合溶液中，通过烘箱法制得硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，包括：

步骤一：基底可选用钛片，先对钛片预处理；

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：对钛片进行清洗。其中，所述钛片为纯钛或钛合金，其尺寸为 $1.5\text{cm} \times 3.0\text{cm}$ 。依次采用稀硝酸、丙酮、乙醇和去离子水对钛片超声清洗 20-40min。

步骤二：阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列；

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：以清洗后的钛片作为阳极，铂片作为阴极，氟化铵和水的乙二醇溶液中作为电解液，施加一定电压，进行两次阳极氧化，阳极氧化制得 TiO_2 纳米管阵列，再煅烧以获得晶型更好的锐钛矿型 TiO_2 纳米管阵列。

其中，乙二醇溶液中，氟化铵的质量百分比浓度为 0.2-0.8wt%，水的体积百分比浓度为 2.0-4.0v%。进行第一次阳极氧化的电压为 40-60V，时间为 1-3h，第二次阳极氧化的电压为 40-60V，时间为 3-10min。将制得的 TiO_2 纳米管阵列在空气中进行煅烧，煅烧的温度为 400-500℃，煅烧的时间为 1-3h，煅烧的升温 and 降温速率均为 3-8℃/min。通过煅烧，得到晶型更好的锐钛矿型 TiO_2 纳米管阵列。

步骤三：采用柠檬酸钠还原金颗粒

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：用 HAuCl_4 (60ml, 0.01wt%、0.02wt%、0.005wt%)，油浴 (130℃) 搅拌，煮沸后加柠檬酸钠 (600ml, 1wt%) 改变时间 (0.5h, 1h, 1.5h, 2h)，得到 AuNPs 溶液。

步骤四：配制硫化铋和金颗粒的混合溶液；

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：AuNPs 溶液中加 0.003g 400 μL 硫代乙酰胺和 0.0038g 100 μL 醋酸铋，放入 80℃烘箱中反应 10h，得到硫化铋和金颗粒的混合溶液。

步骤五： TiO_2 NTs 进行前处理；

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：将 TiO_2 NTs 放入 MPTs (3-巯丙基三甲氧基硅烷 150 μL) 和 NH_4OH (30 μL ，27%) 的 15ml 乙醇溶液中避光反应 24h 25℃，避光方式如用铝箔覆盖。

步骤六：基于制得的硫化铋和金颗粒混合溶液，将硫化铋和金颗粒负载到 TiO_2 NTs 结构上去，制得硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：将处理后的钛片 (二次阳极氧化后的钛管) 浸入金/硫化铋的复合溶液的溶液中，放入 37℃烘箱内加热 4h，得到硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。

在上述六个步骤后，完成制作硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。在这六个步

骤后，还可以对结构进行测试。

步骤七：利用制备好的新型光电催化剂进行光催化降解有机染料污染物的性能测试。

具体地，将未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、金修饰 TiO_2 纳米管阵列和硫化铋修饰的二氧化钛纳米管阵列分别浸渍于初始浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝的水溶液中，在黑暗环境中静置 0.5 小时达到吸附平衡状态后，分别在紫外光和可见光下照射 0-120min，时间间隔为 30min。每次时间间隔时，测试污染溶液的紫外光谱吸收值。

上述制备好的基底可作为电极使用，可在非酶葡萄糖传感器领域得到广泛应用。

利用制备好的工作电极进行非酶葡萄糖传感器的性能测试。

具体地，循环电压为 -1V-1V，扫描圈数在 5-15 圈，扫描速率在 20-100mV/S。氧化曲线中，葡萄糖浓度为 0-0.05M，干扰性曲线中，葡萄糖滴加浓度为 0-10mM，抗坏血酸和尿酸滴加浓度为 2mM。

请参阅图 2，图 2 为本发明制得的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 SEM 图，其中，(a)、(b)、(c) 分别为浸渍硫化铋金纳米颗粒溶液的浓度为 0.02%、0.01%、0.005% 的硫化铋修饰金纳米颗粒负载二氧化钛纳米管结构的 SEM 图。如图 2 所示，硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列中纳米管管径为 80-100nm，管壁厚度为 10-20 nm，硫化铋修饰的金纳米颗粒粒径为 15-20 nm，均匀生在二氧化钛纳米管上。

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合附图和实施例进一步说明本发明的技术方案。但是本发明不限于所列出的实施例，还应包括在本发明所要求的权利范围内其他任何公知的改变。

首先，此处所称的“一个实施例”或“实施例”是指可包含于本发明至少一个实现方式中的特定特征、结构或特性。在本说明书中不同地方出现的“在一个实施例中”并非均指同一个实施例，也不是单独的或选择性的与其他实施例互相排斥的实施例。

其次，本发明利用结构示意图等进行详细描述，在详述本发明实施例时，为便于说明，示意图会不依一般比例作局部放大，而且所述示意图只是实例，其在此不应限制本发明保护的范围。此外，在实际制作中应包含长度、宽度及深度的三维空间。

另外，本发明中所讲的字母简称，均为本领域固定简称，其中部分字母文解释如下：SEM 图：电子扫描显像图；TEM 图：透射电子扫描面显像图；HRTEM 图：高分辨率透射电子扫描面显像图；EDS 图：能谱图；XRD 图：X 射线衍射图；XPS 谱图：X 射线光电子能谱分析谱图。

实施例 1

本实施案例按如下步骤展示一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法：

(1) 钛片的预处理及二次阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列。对钛片基底用丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声清洗 15min。以铂片电极为阴极，同时插入含有 98v% 乙二醇（氟化铵 0.3wt%）和 2v% 水的电解质溶液中，施加 50V 电压阳极氧化 1.5h，超声脱落膜层后，继续施加 50V 电压阳极氧化 6min，制得 TiO_2 纳米管阵列，再经 450℃ 热处理 2h，从无定型状态转变成晶型较好的锐钛矿。

(2) 通过 HAuCl_4 (0.001g 10ml) 油浴搅拌，煮沸后加柠檬酸钠 (1g 99g 去离子水) 反应 1-2 小时得到 AuNPs 溶液，50ml 的 Au NPs 溶液中加入 0.003g 400 μL 硫代乙酰胺和 0.0038g 100 μL 醋酸铋，放入 80℃ 烘箱反应 10h，得到金/硫化铋的复合溶液。将 TiO_2 NTs 放入 MPTs (3-巯丙基三甲氧基硅烷 150 μL) 和 NH_4OH (30 μL , 27%) 的 15ml 乙醇溶液中用铝箔覆盖 24h 25℃。再将浸泡过的钛片放入 15ml 的金/硫化铋的复合溶液中，反应条件为 4h 37℃。最后得到硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管阵列。

(3) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作光电及测试：配置 0.1M 的亚硫酸钠做支持电解液，硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作工作电极，铂片作对电极，银/氯化银作参比电极，利用电化学工作站的计时电位法检测光电级相应，其中有无光照时间间隔为 30s。

(4) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作光催化降解有机污染物的应用：将未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、金修饰 TiO_2 纳米管阵列和硫化铋修饰的二氧化钛纳米管阵列分别浸渍于初始浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝，首先在黑暗环境中静置 0.5 小时达到吸附平衡状态后，分别在紫外光和可见光下照射 0-120 min。时间间隔分别为 30min。每个时间间隔，取对应溶液测试紫外光谱吸收值。

(5) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作非酶葡萄糖传感器应用：配置 0.1 M 的氢氧化钠溶液做支持电解液，硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作工作电极，铂片作对电极，银/氯化银作参比电极，利用电化学工作站的循环伏安曲线检测葡萄糖，其中葡萄糖依次添加浓度 5mM，进一步地，电极性能干扰性检测，测试制备电极对抗坏血酸、尿酸的干扰性，其中葡萄糖添加浓度为 2-10mM，尿酸、抗坏血酸添加浓度为 2mM。

上述实施例所制得的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构具体结论如下：

请参阅图 2，图 2 为本发明制得的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 SEM 图，其中，(a)、(b)、(c) 分别为浸渍硫化铋金纳米颗粒溶液的浓度为 0.02%、0.01%、0.005% 的硫化铋修饰金纳米颗粒负载二氧化钛纳米管结构的 SEM 图。从图 2 可知，15-20 nm 的硫化铋修饰金纳米颗粒均匀地沉积在纳米管表面和内部。

请参阅图 3，图 3 中 a, b 为本发明实施例 1 中制得的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳

米管结构的 SEM 图, c 为实施例 1 中制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 EDS 图, d 为实施例 1 中制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的元素分布图谱。如图 3 所示, 硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管结构主要含有 Ti、O、S、Bi 和 Au 元素。

请参阅图 4, 图 4 为实施例 1 中制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 TEM 图、HRTEM 图和 mapping。视图(a)、(b)、(c)为硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 TEM 图, 视图(d)、(e)为硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的 HRTEM 图, 视图(f)为视图(c)的 mapping。图 4 进一步表明硫化铋修饰的金纳米颗粒均匀分布在 TiO_2 纳米管表面和内部, 颗粒尺寸大约为 15nm; HRTEM 和 SAED 图显示 TiO_2 锐钛矿型(101)晶面晶格间距为 0.352nm, 金 (111) 晶面间距为 0.23nm, 硫化铋 (221) 的晶面间距为 0.286nm, 与图 4 的 XRD 测试结果相吻合。

请参阅图 5, 图 5 为实施例 1 中未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、硫化铋金纳米颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、单纯金颗粒修饰 TiO_2 纳米管阵列和单纯硫化铋修饰 TiO_2 的 XPS 图, 其中图(a)为全谱图, 图(b)、(c)、(d)为实施例 1 中制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的金、铋、硫窄谱图。如图 5 所示, 除了 O 1s (530.3 eV), Ti 2p (458.3 eV、464.2eV) 和 C 1s (283.8 eV) 峰, Bi 4f 和 S 2p 和 Au 4f 峰的存在证明了硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管阵列。从 Bi 4f 和 S 2p 的高分辨 XPS 图谱 c 和 d 中可看出, Bi 4f_{5/2} (158.0 eV) 和 Bi 4f_{7/2} (162.6 eV) 及 S 2p_{3/2} (158.0 eV) 和 S 2p_{1/2} (163.2 eV), 证明硫化铋的存在, Au 4f_{7/2} (83.9 eV) 和 Au 4f_{5/2} (87.3 eV) 能量间隔为 3.4 eV 证明了金单质的存在。

请参阅图 6, 图 6 为实施例 1 中未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、不同浓度硫化铋金纳米颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、单纯金颗粒修饰 TiO_2 纳米管阵列和单纯硫化铋修饰 TiO_2 的荧光光谱图。如图 6 所示, 未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列的荧光强度最高, 通过负载 Bi_2S_3 和 Au 后, 荧光强度降低, 进一步说明阻碍了自由电子和空穴的重组。

请参阅图 7, 图 7 为实施例 1 中未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、不同浓度硫化铋修饰金纳米颗粒的 TiO_2 纳米管阵列、单纯金颗粒修饰 TiO_2 纳米管阵列和单纯硫化铋修饰 TiO_2 纳米管阵列的光电流响应图, 由图可知 0.01% Au/ Bi_2S_3 @ TiO_2 的光电流最好, 增加载流子分离效率, 抑制电子空穴对的重组。

请参阅图 8, 如图 8 所示, 以 0.1 M 的氢氧化钠溶液为支持电解液, 硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列在不同浓度葡萄糖的氢氧化钠溶液中的氧化曲线, 其中 -0.23V 左右的峰为电极表面吸附葡萄糖的电化学氧化, 0.1 V 左右的峰是电极表面吸附葡萄糖电化学氧化过程中产生的中间体的进一步氧化。0.45 V 左右的峰为溶液体相中的葡萄糖扩散至电极上进行直接氧化引起的。随着葡萄糖浓度的不断增大, 峰值也逐渐增大。

请参阅图 9, 图 9 为实施例 1 中经硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列对不同浓度葡萄糖溶液的响应阶梯曲线, 每隔 25 秒注射 2ml 葡萄糖溶液。从图中可知, 一加入葡萄糖溶液, 电流值会变小, 随着时间的增加, 呈阶梯状, 说明此电极对葡萄糖浓度响应较敏锐。

请参阅图 10, 图 10 为实施例 1 中硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列做非酶葡萄糖传感器时对抗坏血酸、尿酸等的干扰影响阶梯曲线图。从图 11 中可以看出, 葡萄糖对电流密度的影响率为 100%, 抗坏血酸对电流密度的影响率为 40%左右, 尿酸对电流密度的影响率为 30%左右。

请参阅图 11, 图 11a、c 分别为实施例 1 中在紫外光和可见光下未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、金修饰 TiO_2 纳米管阵列和硫化铋修饰的二氧化钛纳米管阵列在紫外光和可见光下降解亚甲基蓝的效率图; 视图 b, d 分别为视图 a, c 对应的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列的紫外吸收波长图。图 a 为在紫外光照射下的降解亚甲基蓝效率图, $\text{Au/Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 降解效果最好为 30%左右, 图 c 为在可见光照射下降解亚甲基蓝的效率图, $\text{Au/Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 降解效果最好为 40%左右。

实施例 2

本实施案例按如下步骤展示一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法:

(1) 钛片的预处理及二次阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列。对钛片基底用丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声清洗 15min。以铂片电极为阴极, 同时插入含有 97v%乙二醇(氟化铵 0.4wt%)和 3v%水的电解质溶液中, 施加 40 V 电压阳极氧化 1 h, 超声脱落膜层后, 继续施加 40 V 电压阳极氧化 8 min, 制得 TiO_2 纳米管阵列, 再经 450℃热处理 2h, 从无定型状态转变成晶型较好的锐钛矿。

(2) 通过 HAuCl_4 (0.002g 10ml) 油浴搅拌, 煮沸后加柠檬酸钠(1g 99g 去离子水)反应 1-2 小时得到 AuNPs 溶液, 50ml 的 Au NPs 溶液中加 0.003g 400 μL 硫代乙酰胺和 0.0038g 100 μL 醋酸铋, 放入 80℃烘箱反应 10h, 得到金/硫化铋的复合溶液。将 TiO_2 NTs 放入 MPTs (3-巯丙基三甲氧基硅烷 150 μL) 和 NH_4OH (30 μL , 27%) 的 15ml 乙醇溶液中用铝箔覆盖 24h 25℃。再将浸泡过的钛片放入 15ml 的金/硫化铋的复合溶液中, 反应条件为 4h 37℃。最后得到硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管阵列。

(3) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作光电及测试: 配置 0.1M 的亚硫酸钠做支持电解液, 硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作工作电极, 铂片作对电极, 银/氯化银作参比电极, 利用电化学工作站的计时电位法检测光电级相应, 其中有无光照时间间隔为 30s。

(4) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作光催化降解有机污染物的应用：将未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、金修饰 TiO_2 纳米管阵列和硫化铋修饰的二氧化钛纳米管阵列分别浸渍于初始浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝，首先在黑暗环境中静置 1 小时达到吸附平衡状态后，分别在紫外光和可见光下照射 0-120min。时间间隔分别为 30min。每个时间间隔，取对应溶液测试紫外光谱吸收值。

(5) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作非酶葡萄糖传感器应用：配置 0.1M 的氢氧化钠溶液做支持电解液，硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作工作电极，铂片作对电极，银/氯化银作参比电极，利用电化学工作站的循环伏安曲线检测葡萄糖，其中葡萄糖依次添加浓度 10mM，进一步地，电极性能干扰性检测，测试制备电极对抗坏血酸、尿酸的干扰性，其中葡萄糖添加浓度为 5-10mM，尿酸、抗坏血酸添加浓度为 5mM。

实施例 3

本实施案例按如下步骤展示一种硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法：

(1) 钛片的预处理及二次阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列。对纯钛片基底用稀硝酸、丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声清洗 25min。以铂片电极为阴极，同时插入含有 99v% 乙二醇（氟化铵 0.1wt%）和 1v% 水的电解质溶液中，施加 60 V 电压阳极氧化 1 小时，超声脱落膜层后，继续施加 60 V 电压阳极氧化 5min，制得 TiO_2 纳米管阵列，再 450℃ 煅烧 1 h，使其从无定型状态转变成锐钛矿。

(2) 通过 HAuCl_4 (0.0005g 10ml) 油浴搅拌，煮沸后加柠檬酸钠(1g 99g 去离子水)反应 1-2 小时得到 AuNPs 溶液，50ml 的 Au NPs 溶液中加 0.003g 400 μL 硫代乙酰胺和 0.0038g 100 μL 醋酸铋，放入 80℃ 烘箱反应 10h，得到金/硫化铋的复合溶液。将 TiO_2 NTs 放入 MPTs (3-巯丙基三甲氧基硅烷 150 μL) 和 NH_4OH (30 μL , 27%) 的 15ml 乙醇溶液中用铝箔覆盖 24h 25℃。再将浸泡过的钛片放入 15ml 的金/硫化铋的复合溶液中，反应条件为 4h 37℃。最后得到硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管阵列。

(3) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作光电及测试：配置 0.1M 的亚硫酸钠做支持电解液，硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作工作电极，铂片作对电极，银/氯化银作参比电极，利用电化学工作站的计时电位法检测光电级相应，其中有无光照时间间隔为 30s。

(4) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作光催化降解有机污染物的应用：将未经修饰的 TiO_2 纳米管阵列、硫化铋金颗粒修饰的 TiO_2 纳米管阵列、金修饰 TiO_2 纳米管阵列和硫化铋修饰的二氧化钛纳米管阵列分别浸渍于初始浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝，

首先在黑暗环境中静置 1 小时达到吸附平衡状态后,分别在紫外光和可见光下照射 0-120min。时间间隔分别为 30min。每个时间间隔,取对应溶液测试紫外光谱吸收值。

(5) 对制备好的硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作非酶葡萄糖传感器应用:配置 0.1M 的氢氧化钠溶液做支持电解液,硫化铋修饰金颗粒/二氧化钛纳米管阵列作工作电极,铂片作对电极,银/氯化银作参比电极,利用电化学工作站的循环伏安曲线检测葡萄糖,其中葡萄糖依次添加浓度 3mM,进一步地,电极性能干扰性检测,测试制备电极对抗坏血酸、尿酸的干扰性,其中葡萄糖添加浓度为 1-5mM,尿酸、抗坏血酸添加浓度为 1mM。

与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构一方面提高了 TiO_2 纳米管阵列的光电效应;另一方面提高二氧化钛纳米管阵列的催化能力,以达到在可见光照射下对亚甲基蓝等有机污染物的降解以及用于制作非酶葡萄糖传感器。与未修饰的 TiO_2 纳米管比较,硫化铋修饰金纳米颗粒的 TiO_2 纳米管结构光电性能显著提高,同时具备良好的化学稳定性和重复利用性。

应说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

1、硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，其特征在于，该方法包括如下步骤：

选择基底，对所述基底预处理；

两次阳极氧化法在所述基底上制备 TiO_2 纳米管阵列；

通过还原获得金颗粒；

配制硫化铋和金颗粒复合溶液；

将所述 TiO_2 纳米管阵列放入所述硫化铋和金颗粒复合溶液中，通过烘箱法制得硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。

2、根据权利要求1所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，其特征在于：所述基底为钛片，所述钛片为纯钛或者钛合金，所述基底预处理为依次采用稀硝酸、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗所述基底 20-40min。

3、根据权利要求1所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，其特征在于，所述两次阳极氧化法在所述基底上制备 TiO_2 纳米管阵列具体包括：以经过预处理的基底作为阳极，铂片作为阴极，同时插入电解液中进行两次阳极氧化，阳极氧化制得初级 TiO_2 纳米管阵列，将所述初级 TiO_2 纳米管阵列煅烧获得锐钛矿型 TiO_2 纳米管阵列。

4、根据权利要求3所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，其特征在于：所述电解液为氟化铵和水的乙二醇溶液，所述乙二醇溶液中，氟化铵的质量百分比浓度为 0.2-0.8wt%，水的体积百分比浓度为 2.0-4.0v%，所述两次阳极氧化中，在进行第一次阳极氧化时的电压为 40-60V，时间为 1-3h，在进行第二次阳极氧化时的电压为 40-60V，时间为 3-10min，所述煅烧的温度为 400-500℃，煅烧的时间为 1-3h，煅烧的升温 and 降温速率均为 3-8℃/min。

5、根据权利要求1所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，其特征在于，所述通过还原获得金颗粒包括：用 HAuCl_4 油浴搅拌，煮沸后加柠檬酸钠，改变时间，得到 AuNPs 溶液。

6、根据权利要求1所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，其特征在于，所述配制硫化铋和金颗粒复合溶液包括在 AuNPs 溶液中加入硫代乙酰胺和醋酸铋，放入烘箱中反应，得到硫化铋和金颗粒复合溶液。

7、根据权利要求1所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法，其特征在于，所述将所述 TiO_2 纳米管阵列放入所述硫化铋和金颗粒复合溶液中，通过烘箱法制

得硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构包括：将所述 TiO_2 纳米管阵列经前处理后，浸入所述硫化铋和金颗粒复合溶液中，然后放入烘箱中，在 37°C 的条件下加热 4h，得到硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构。

8、根据权利要求 1-7 所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法所制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构在有机染料污染物降解催化剂中的应用。

9、根据权利要求 1-7 所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法所制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构在复合材料中的应用。

10、根据权利要求 1-7 所述的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构的制备方法所制备的硫化铋修饰金纳米颗粒/二氧化钛纳米管结构在非葡萄糖传感器中的应用。

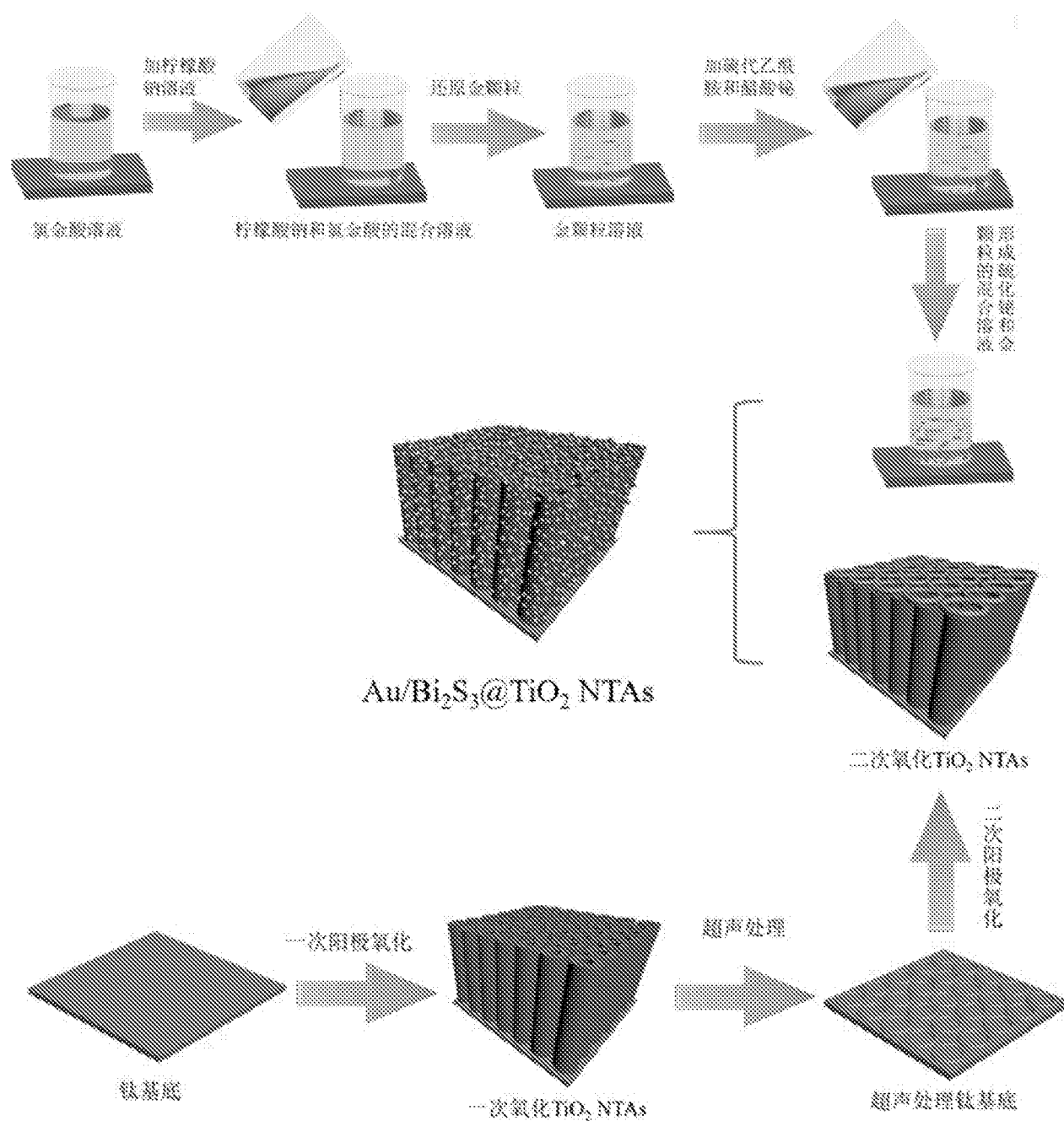


图 1

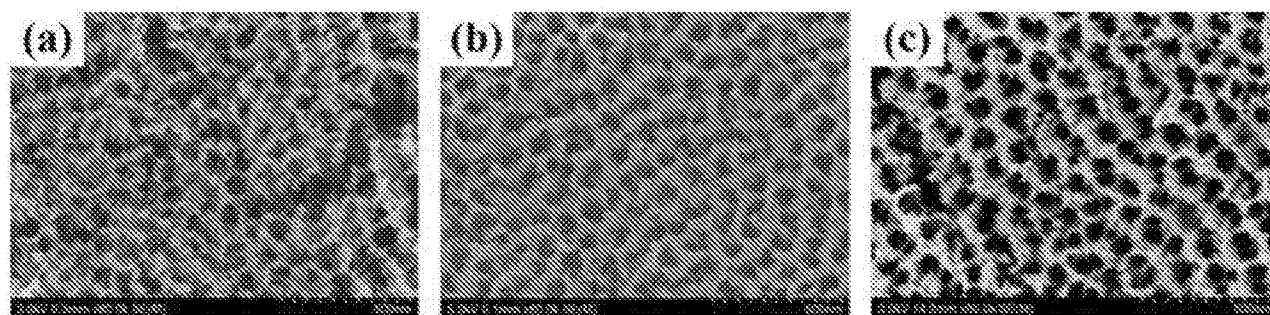


图 2

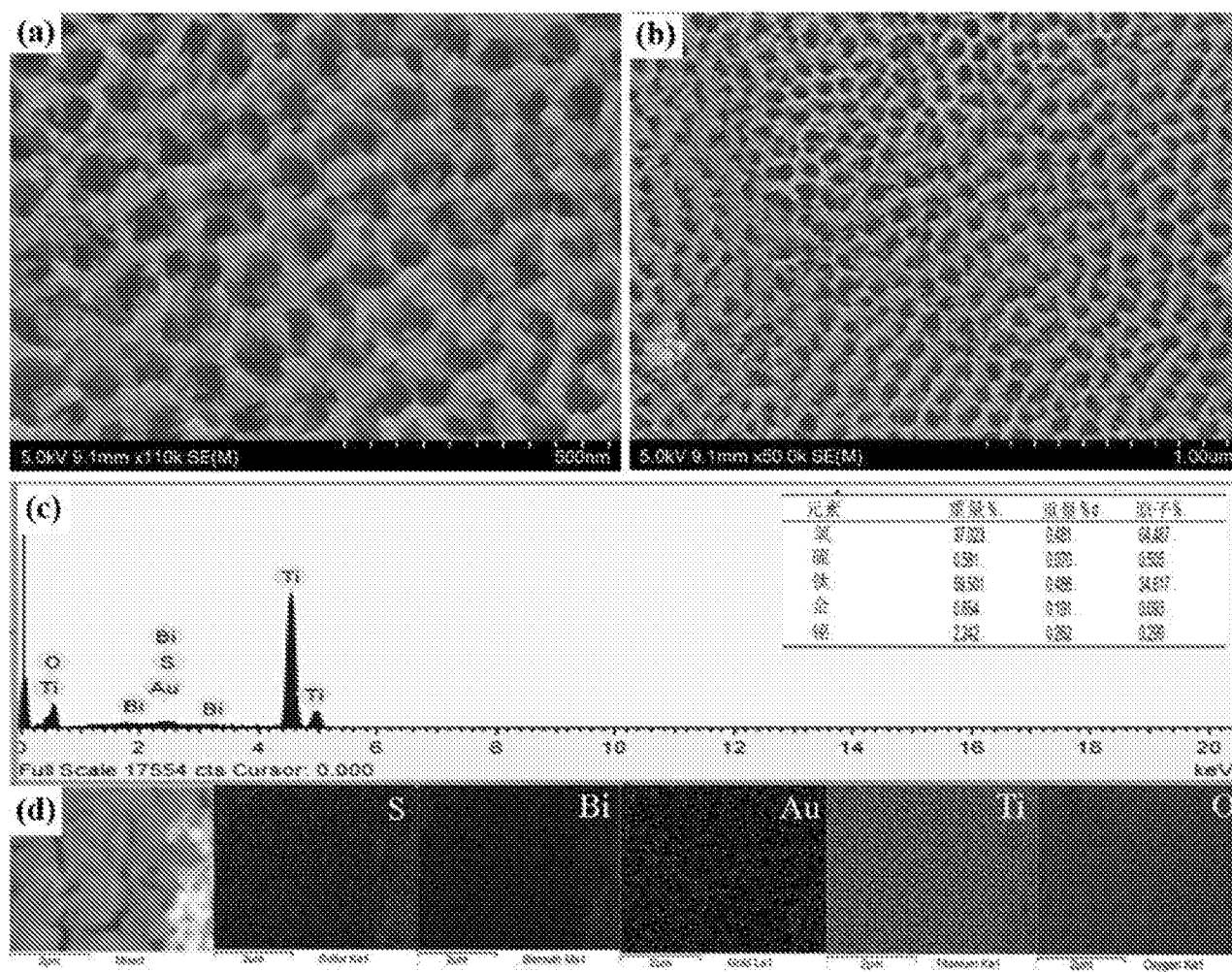


图 3

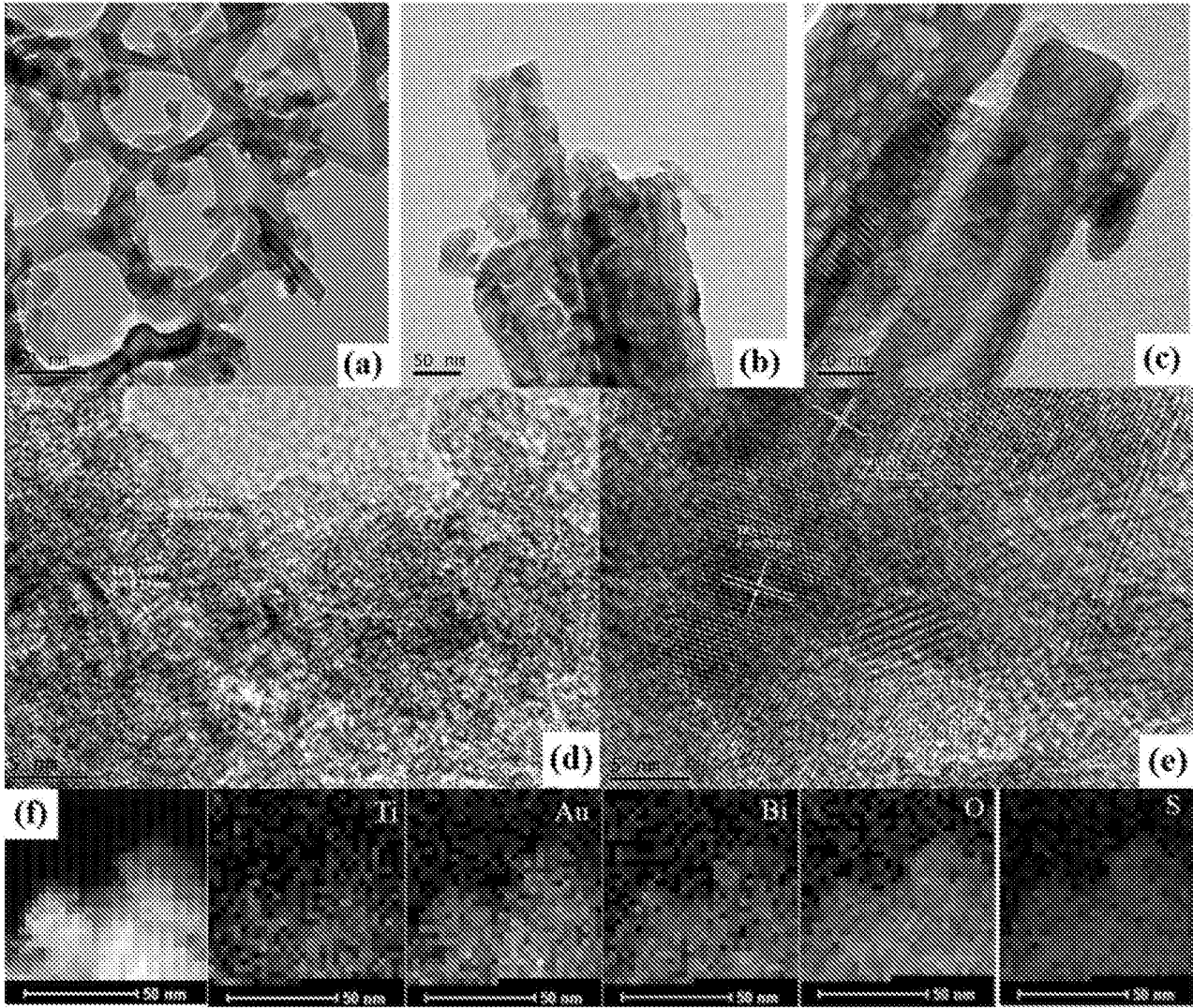


图 4

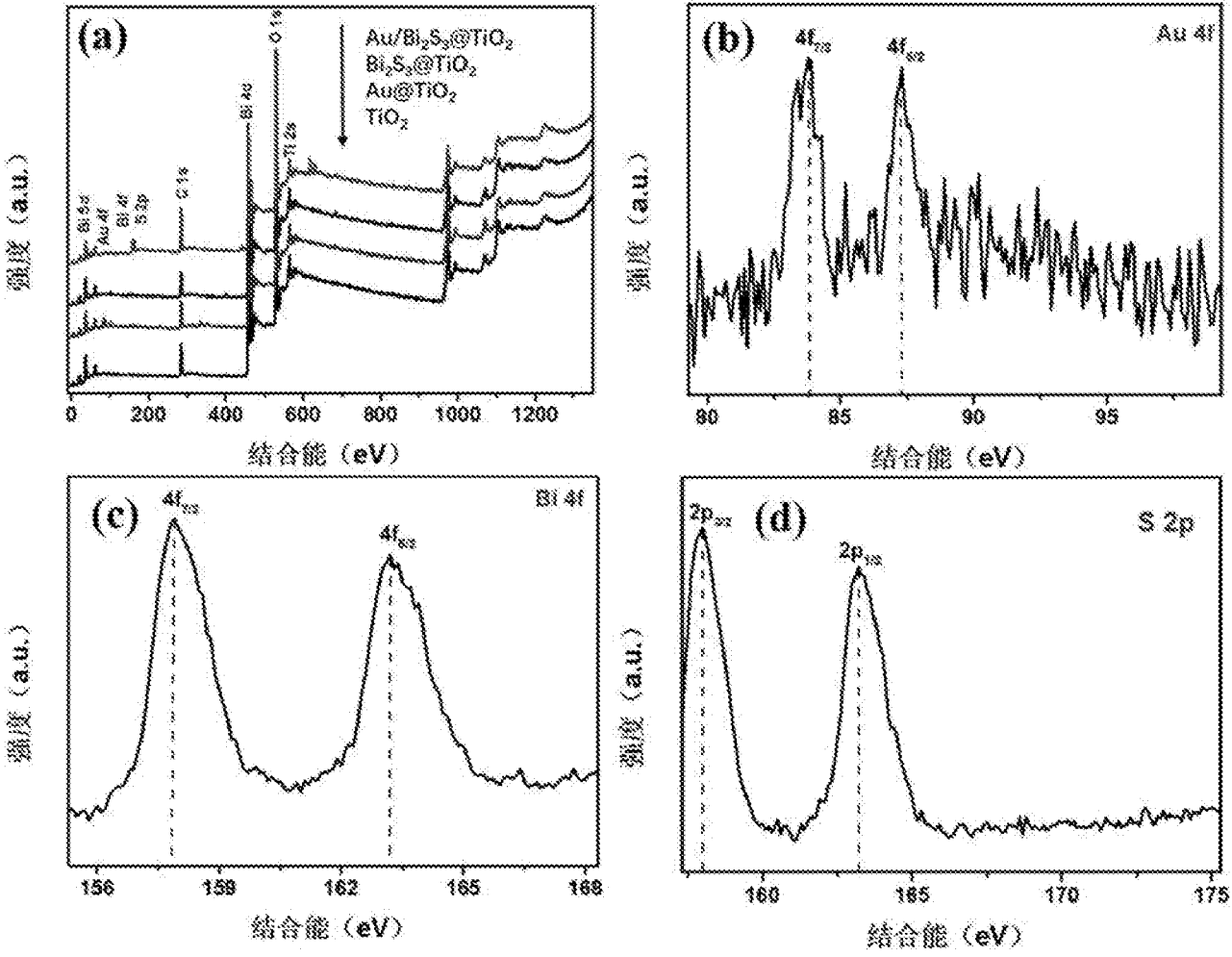


图 5

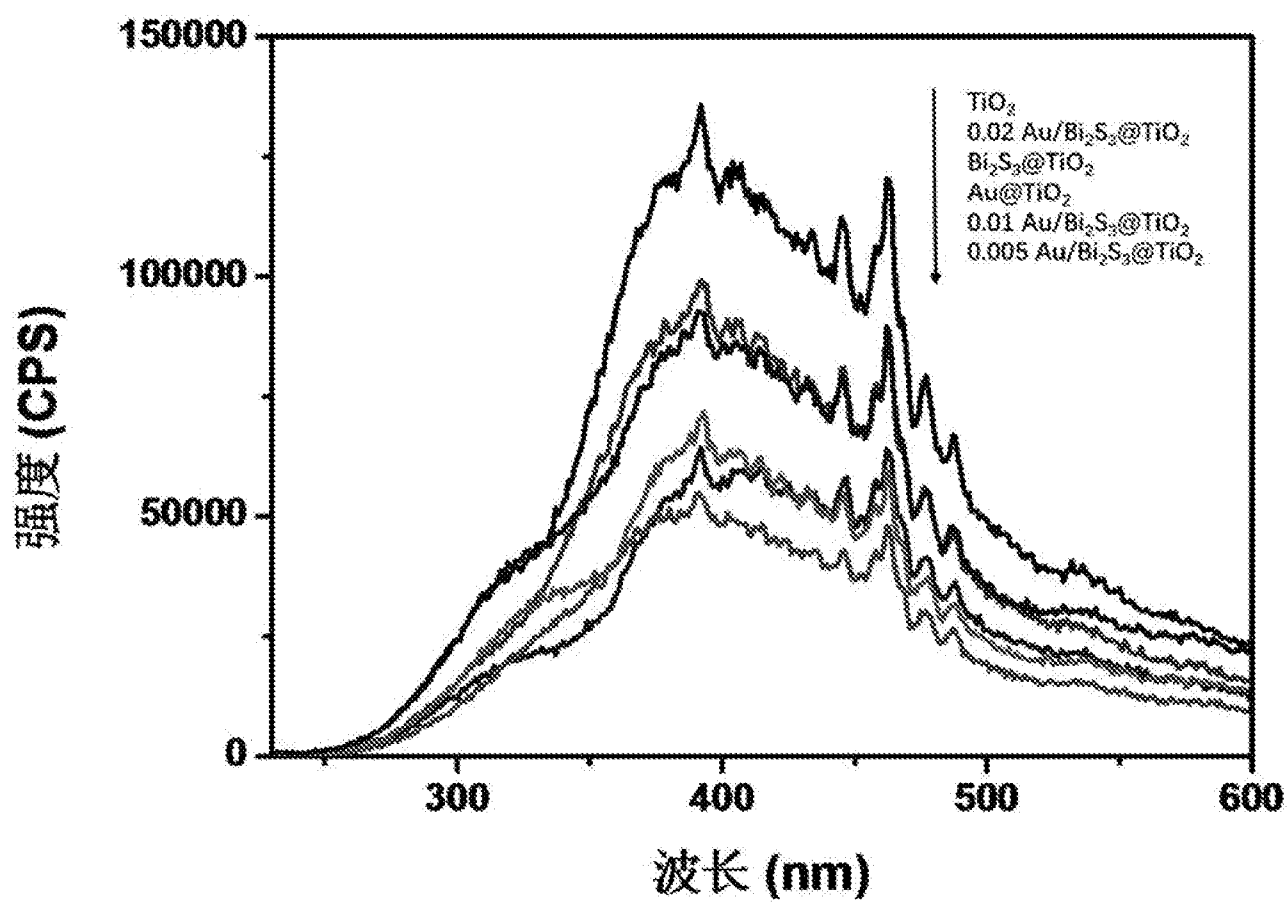


图 6

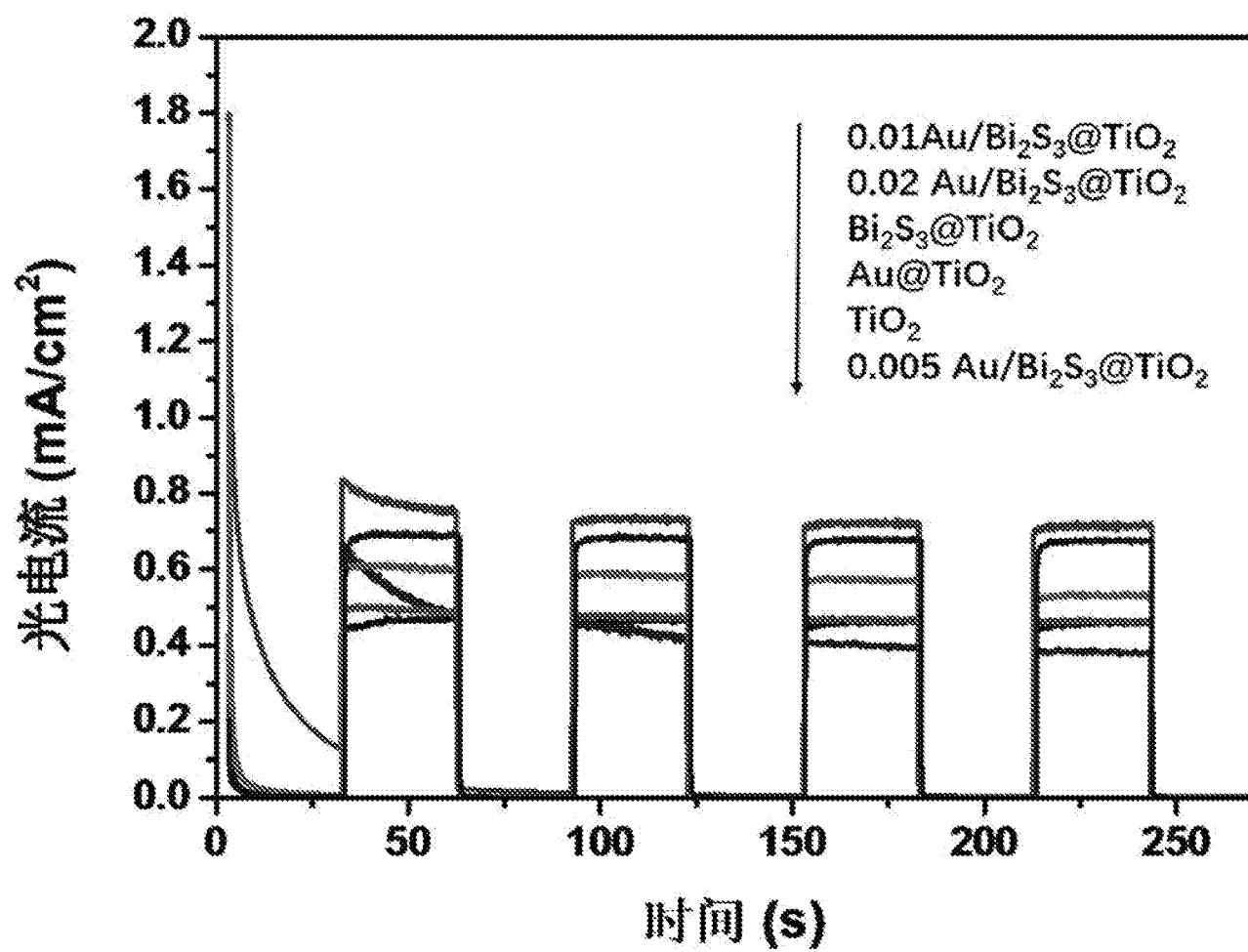


图 7

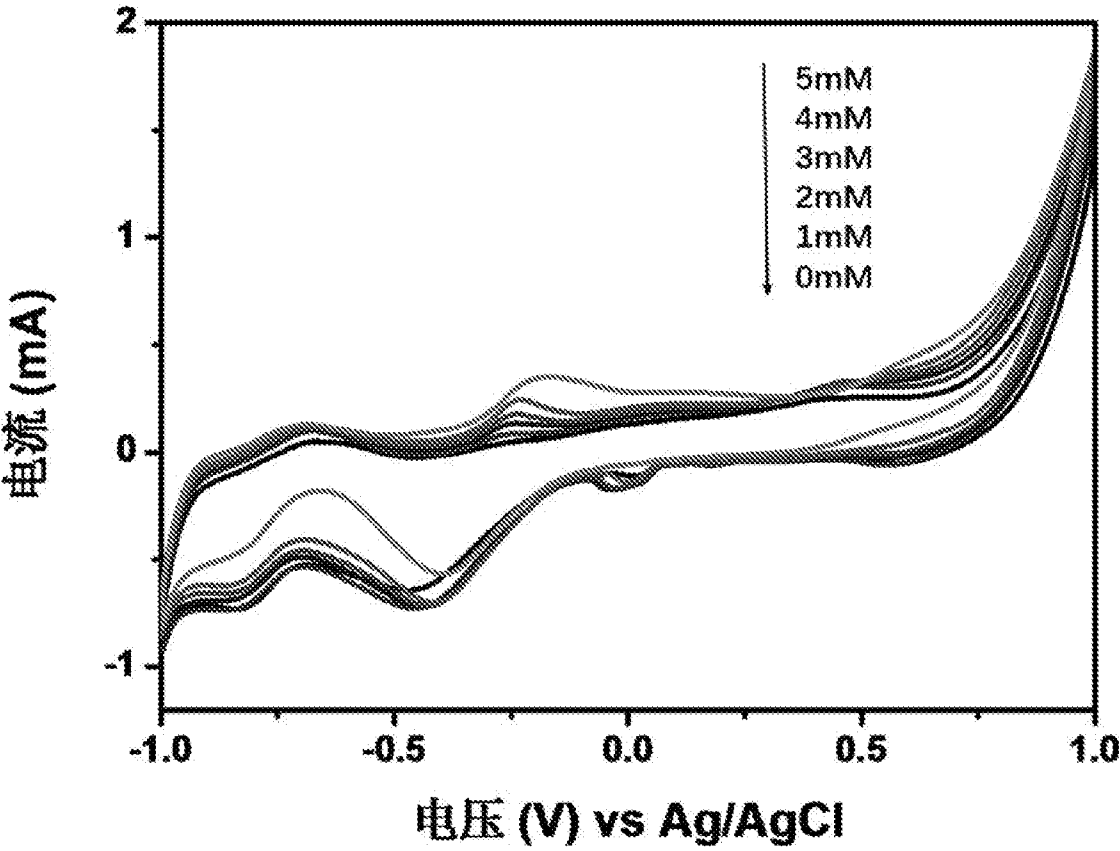


图 8

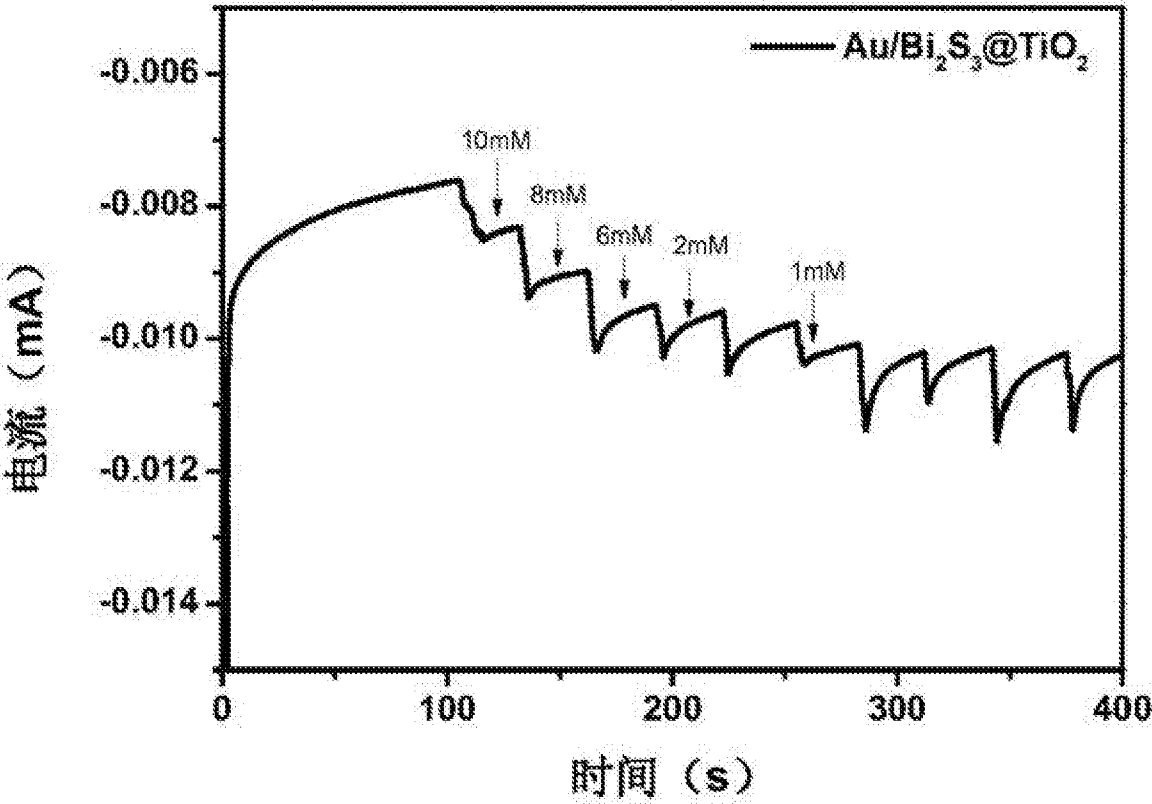


图 9

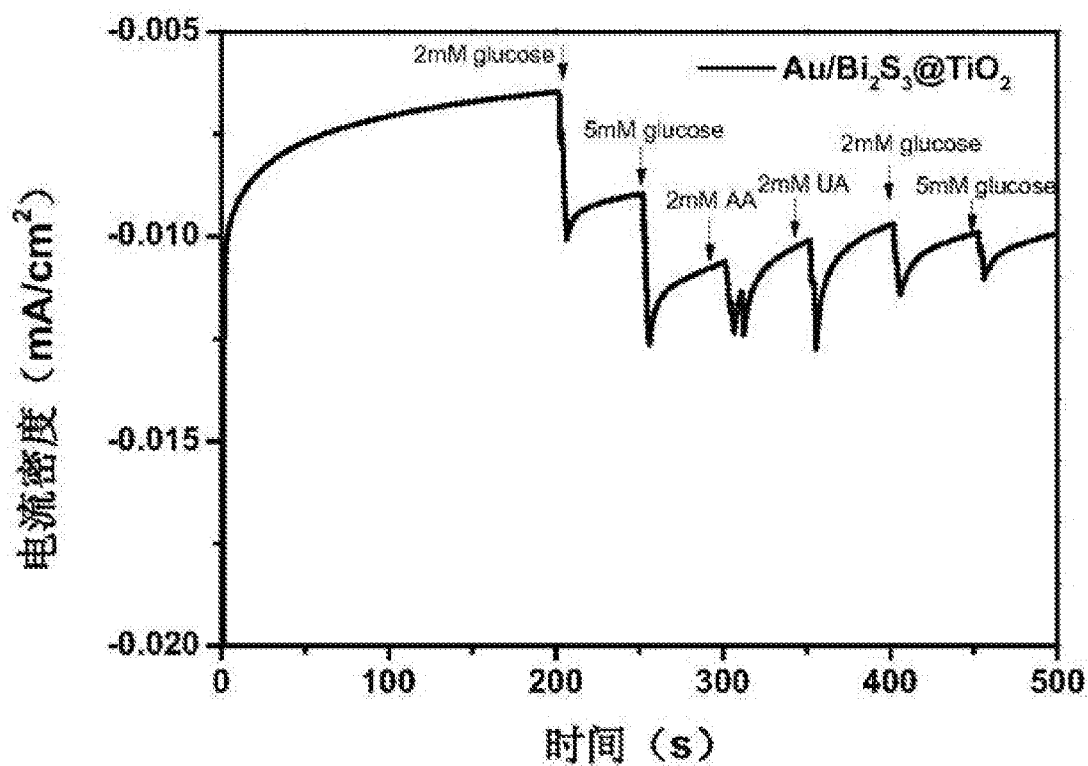


图 10

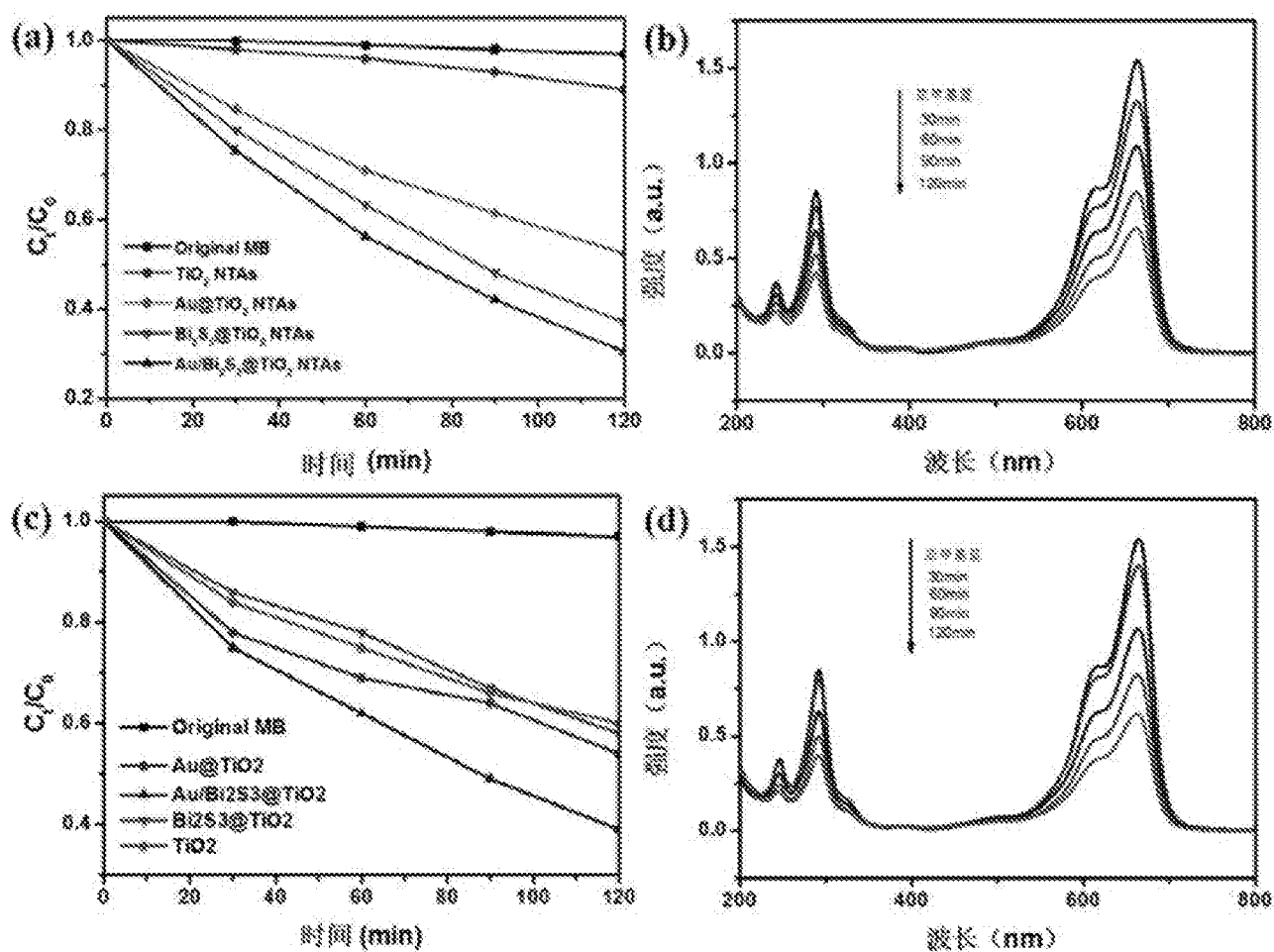


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/093955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/04(2006.01)i; C25D 11/26(2006.01)i; G01N 27/48(2006.01)i; G01N 27/30(2006.01)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)

B01J, C25D11/-, G01N27/-

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)

CNKI, CNABS, CNTXT, DWPI, Elsevier Science: 二氧化钛, TiO₂, 纳米管, 硫化铋, Bi₂S₃, 金, Au, titania, titanium oxide, titanium dioxide, nanotube, bismuth sulfide, bismuthide, gold, aurum**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107715894 A (NANTONG TEXTILE & SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 23 February 2018 (2018-02-23) claims 1-10	1-10
A	CN 101851773 A (HUNAN UNIVERSITY) 06 October 2010 (2010-10-06) entire document	1-10
A	CN 102125837 A (HUNAN UNIVERSITY) 20 July 2011 (2011-07-20) entire document	1-10
A	CN 106582641 A (RESEARCH INSTITUTE OF TSINGHUA UNIVERSITY IN SHENZHEN) 26 April 2017 (2017-04-26) entire document	1-10
A	CN 101187043 A (NORTHWEST INSTITUTE FOR NONFERROUS METAL RESEARCH) 28 May 2008 (2008-05-28) entire document	1-10
A	FR 3026963 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 15 April 2016 (2016-04-15) entire document	1-10



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

11 September 2018

Date of mailing of the international search report

27 September 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
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/CN2018/093955

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107715894	A	23 February 2018	None			
CN	101851773	A	06 October 2010	CN	101851773	B	23 November 2011
CN	102125837	A	20 July 2011	CN	102125837	B	12 September 2012
CN	106582641	A	26 April 2017	None			
CN	101187043	A	28 May 2008	None			
FR	3026963	A1	15 April 2016	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/093955

A. 主题的分类

B01J 27/04(2006.01)i; C25D 11/26(2006.01)i; G01N 27/48(2006.01)i; G01N 27/30(2006.01)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)

B01J, C25D11/-, G01N27/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, CNABS, CNTXT, DWPI, Elsevier Science: 二氧化钛, TiO₂, 纳米管, 硫化铋, Bi₂S₃, 金, Au, titania, titanium oxide, titanium dioxide, nanotube, bismuth sulfide, bismuthide, gold, aurum

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
PX	CN 107715894 A (南通纺织丝绸产业技术研究院) 2018年 2月 23日 (2018 - 02 - 23) 权利要求1-10	1-10
A	CN 101851773 A (湖南大学) 2010年 10月 6日 (2010 - 10 - 06) 全文	1-10
A	CN 102125837 A (湖南大学) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 全文	1-10
A	CN 106582641 A (深圳清华大学研究院) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-10
A	CN 101187043 A (西北有色金属研究院) 2008年 5月 28日 (2008 - 05 - 28) 全文	1-10
A	FR 3026963 A1 (IFP ENERGIES NOW) 2016年 4月 15日 (2016 - 04 - 15) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 9月 11日

国际检索报告邮寄日期

2018年 9月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

杨颖

传真号 (86-10)62019451

电话号码 86- (010) -62084851

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/093955

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	107715894	A	2018年 2月 23日	无	
CN	101851773	A	2010年 10月 6日	CN 101851773	B 2011年 11月 23日
CN	102125837	A	2011年 7月 20日	CN 102125837	B 2012年 9月 12日
CN	106582641	A	2017年 4月 26日	无	
CN	101187043	A	2008年 5月 28日	无	
FR	3026963	A1	2016年 4月 15日	无	