

(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
2020 年 3 月 5 日 (05.03.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/042043 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 35/06 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)

D01F 11/08 (2006.01) *B01J 31/38* (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/103100

(22) 国际申请日: 2018 年 8 月 29 日 (29.08.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 南通纺织丝绸产业技术研究院 (NANTONG TEXTILE & SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国江苏省南通市南通高新区新世纪大道 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经济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 秦传香(QIN, Chuanxiang); 中国江苏省苏州市相城区经济学路 8 号 1, Jiangsu 215137 (CN)。郭晓飞(GUO, Xiaofei); 中国江苏省苏州市相城区经济学路 8 号 1, Jiangsu 215137 (CN)。朱明玥(ZHU, Mingyue); 中国江苏省苏州市相城区经济学路 8 号 1, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路 93 号 5 楼陶海锋, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) Title: PHOTOCATALYST-SUPPORTED MICRO-NANO COMPOSITE FIBER MATERIAL AND A PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料及其制备方法

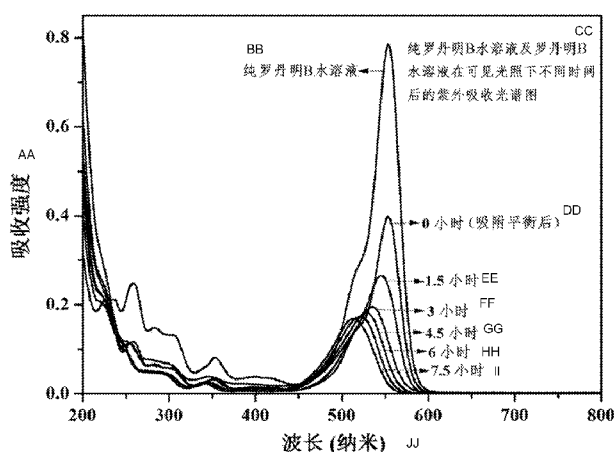


图 3

AA Absorption intensity
BB Pure rhodamine B aqueous solution
CC Ultraviolet light absorption spectra of a pure rhodamine B aqueous solution and a rhodamine B aqueous solution after different periods of time under visible light irradiation
DD 0 h (after adsorption equilibrium)
EE 1.5 h
FF 3 h
GG 4.5 h
HH 6 h
II 7.5 h
JJ Wavelength (nm)

(57) Abstract: The present invention discloses a photocatalyst-supported micro-nano composite fiber material and a preparation method therefor. Polyacrylonitrile microfibers are prepared by means of a wet spinning process, a layer of a conductive polymer polyaniline is grown by means of in situ polymerization on the surface of the polyacrylonitrile microfibers, and by covering the surface thereof with a layer of polyacrylonitrile nanofibers containing a photocatalyst precursor by means of an electrospinning process, a micro-nano composite fiber material with a photocatalytic ability in response to visible light is formed. The photocatalyst-supported micro-nano

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))。

composite fiber material provided by the present invention has the advantages of a large specific surface area, strong adsorption of pollutants, the ability to degrade pollutants under visible light, etc. In addition, the photocatalyst composite fibers provided by the present invention solve the problems of powder photocatalysts being difficult to recover, and flexible photocatalyst supports having a poor strength and non-weavability, etc., thereby broadening the application field of the material.

(57) 摘要: 本发明公开了一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料及其制备方法。采用湿法纺丝工艺制得聚丙烯腈微米纤维, 再在聚丙烯腈微米纤维表面通过原位聚合生长一层导电高分子聚合物聚苯胺, 通过静电纺丝工艺在其表面覆盖一层含有光催化剂前驱体的聚丙烯腈纳米纤维, 形成具有可见光响应的光催化能力的微纳复合纤维材料。本发明提供的负载光催化剂的微纳复合纤维材料具有比表面积大、对污染物吸附性强, 在可见光下可以降解污染物等优点。同时, 本发明提供的光催化剂复合纤维解决了粉末光催化剂难于回收和柔性光催化剂载体强度差、不可编织等问题, 拓宽了材料的应用领域。

说明书

发明名称：一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种功能性复合材料，特别涉及一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料及其制备方法，属于复合材料光催化技术领域。

背景技术

[0002] 随着经济日新月异的发展和人口的不断增长，全球环境污染以及能量供给需求增加的问题也日益突出。据统计，工厂每年向全球水域排放大约300~400亿吨的污染物，包括含重金属超标的污水、有毒溶剂和其他废物，造成了严重的环境污染，可持续发展已成为现代社会必须选择的道路。一方面，太阳能作为一种可再生能源，具有资源丰富、清洁、廉价的特点，其既可免费使用，又无需运输，对环境无任何污染，是实现人类社会可持续发展的基础。另一方面，一种新型的、绿色的光催化技术涉及半导体物理、催化化学、纳米技术等诸多领域，在能源、环境、健康等人类面临的重大问题方面均有应用前景。这种新兴的技术可直接利用太阳光作为光源来敏化催化剂并驱动氧化还原反应，从而达到污水处理、空气净化和保洁除菌的目的。

[0003] 粉末状光催化剂存在难回收及易于造成二次污染等问题，为了克服上述缺点，将半导体光催化剂负载到可回收利用的载体上是一种新兴的方法。常用的光催化剂载体有氧化铝、硅胶、浮石和硅藻土，但是这些载体都是刚性材料，不能适应需要形状变化的应用环境。所以具有柔性的纤维载体引起了关注，比如，中国发明专利CN1943849A公开的玻璃纤维、CN105536878A公开的纤维素纤维、CN105251540A公开的矿渣棉纤维。上述载体存在比表面积小，对污染物吸附能力差等不足。

发明概述

技术问题

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 本发明针对现有光催化剂柔性纤维载体存在的不足，提供一种载体的比表面积大、对污染物吸附性能强的负载光催化剂的微纳复合纤维材料及其制备方法。

[0005] 为了达到上述发明目的，本发明采用的技术方案是提供一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，包括如下步骤：

[0006] (1) 配制质量分数为10~20%纺丝原液，脱泡处理后，采用湿法纺丝工艺进行纺丝，再经热拉伸处理，制备得到直径为50~100 μm 的微米纤维；

[0007] (2) 在微米纤维表面原位聚合导电高分子聚合物，得到导电纤维；

[0008] (3) 在静电纺丝溶液中加入光催化剂或光催化剂前驱体，制备静电纺丝液，以步骤(2)制得的导电纤维为接收器，在流速为0.5~1.2 mL/h，电压为8~15 kv，接收距离为10~25 cm的条件下，采用静电纺丝工艺，在导电纤维表面覆盖一层厚度为5~10 μm 的负载光催化剂的纳米纤维，得到一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料。

[0009] 本发明的一个优选方案是：湿法纺丝原液包括聚丙烯腈/N,N-二甲基甲酰胺溶液、聚酰亚胺/二甲基亚砷溶液、聚乙烯醇/水溶液；湿法纺丝工艺采用的凝固浴为N,N-二甲基甲酰胺和水的混合液、甲醇和水的混合液、甲醇中的一种。

[0010] 本发明所述的导电高分子聚合物包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔；步骤(2)中导电纤维的制备工艺为：按摩尔比(2~6):4将过硫酸铵与苯胺混合，再加入质量浓度为2~5%的聚乙烯吡咯烷酮，浓度为0.5~2 mol/L的盐酸，制备反应液，将微米纤维置于反应液中，在温度为0~10 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下，反应1~3 h。

[0011] 本发明所述的静电纺丝溶液包括聚丙烯腈/N,N-二甲基甲酰胺溶液、聚乙烯醇/水溶液、聚乙烯吡咯烷酮/N,N-二甲基甲酰胺溶液中的一种。

[0012] 本发明所述的光催化剂包括BiOI、 Cu_2O 、BiOBr、 Bi_2WO_6 、 TiO_2 、g- C_3N_4 、 Ag_3PO_4 、AgCl、AgBr、AgI。

[0013] 本发明技术方案的进一步优化是：将步骤(3)得到一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料再进行表面处理，得到含有纳米级异质半导体材料或导电材料为壳层的复合纤维材料。

[0014] 本发明制备得到的负载光催化剂的微纳复合纤维材料，按质量比，光催化剂在微纳复合纤维中所占比例为1.0~5.0%。

[0015] 本发明技术方案还包括一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料，它以直径50～100 μm 的微米纤维为芯材，在微米纤维表面聚合导电高分子聚合物，表面覆盖一层厚度为5～10 μm 的负载光催化剂的纳米纤维。

发明的有益效果

有益效果

[0016] 与现有技术相比，本发明的优点如下：

[0017] 1.本发明提供的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料，采用湿法纺丝制备的微米纤维作为芯层提供强度，静电纺丝制备的纳米纤维作为皮层作为光催化剂的载体；通过在微米纤维表面聚合导电高分子，并将其作为静电纺丝的接收器，完美的将微米-纳米纤维结合起来，在光催化反应结束后易于回收，避免二次污染。可以连续化生产，并且这种微纳复合纤维材料是具有光催化性能的新型材料。

[0018] 2.本发明提供的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料，不仅为光催化剂提供了载体，同时也开拓了一种复合光催化剂，即在负载一种光催化剂的纳米纤维的表面再结合一种光催化剂或者利于提高光催化活性的物质。

[0019] 3.本发明提供的微纳复合纤维柔性好，可进行简单的编织，制成纤维布，拓展应用范围。

对附图的简要说明

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例提供的聚丙烯腈微米纤维、聚丙烯腈/聚苯胺导电纤维及聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维的X射线衍射曲线对比图；

[0021] 图2为本发明实施例提供的聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维的扫描电子显微镜图，图中，（a）图为微纳复合纤维横截面的扫描电子显微镜图，（b）图为微纳复合纤维某局部表面的扫描电子显微镜图；

[0022] 图3为载有本发明实施例提供的聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维材料的罗丹明B水溶液在可见光照下不同时间后的紫外吸收光谱对比图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例对本发明技术方案作进一步的阐述。

[0024] 实施例1

[0025] 本实施例提供一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，如下所示：

[0026] 聚丙烯腈微米纤维的制备：将10 g聚丙烯腈、40 mL二甲亚砜和0.8 mL水倒入三口烧瓶中，在室温下搅拌，使其充分溶胀。然后在40°C加热搅拌3h，使聚丙烯腈充分溶解，放入60 °C真空干燥箱中进行抽真空脱泡处理。取上述纺丝液，通过湿法纺丝装置制备聚丙烯腈微米纤维，纺丝工艺：纺丝温度：40 °C；压力：0.2 MPa；纺丝孔内径：0.5 mm；凝固浴：N,N-二甲基甲酰胺和水的混合液(Vol_{DMF}: Vol_{H₂O} = 3:1)。最后进行150 °C热拉伸处理。

[0027] 在聚丙烯腈微米纤维表面原位聚合导电高分子聚苯胺：将一定长度的聚丙烯腈微米纤维放入苯胺（1.86 g）、聚乙烯吡咯烷酮（2.08 g）和40 mL盐酸的混合液中，30 min后加入过硫酸铵（2.28 g）和20 mL盐酸的混合液，0°C反应3h。

[0028] 配制静电纺丝液：0.5 g聚丙烯腈溶解在6 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中。将表面覆盖了一层聚苯胺的聚丙烯腈微米纤维作为静电纺丝接收装置上的接收器，在流速0.06 mL/h、电压15 kv、距离15 cm的纺丝条件下进行静电纺丝，在接收装置上得到聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈微纳复合纤维。

[0029] 将静电纺丝接收装置上制备的聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈微纳复合纤维取下，浸泡在0.5 mM的硝酸铋溶液中30 min，再将0.5 mM碘化钾溶液滴加至上述溶液中。然后将混合液转移到特氟龙反应釜中进行水热反应，反应条件：100°C，10h，得到聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维。

[0030] 将静电纺丝制备的聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维浸泡在0.5 mM的硝酸铋溶液中30 min，再将0.25 mM钨酸铵水溶液滴加至上述溶液中。然后将混合液转移到特氟龙反应釜中进行水热反应，反应条件：150°C，18h，得到一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料。

[0031] 参见附图1，为本实施例中制备的聚丙烯腈微米纤维、聚丙烯腈/聚苯胺微米纤维及聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维的X射线衍射曲线对比图；由图1可见：2θ=16°处出现的宽峰是聚丙烯腈的特征峰；由于聚苯胺是无定型

态，没有检测出其特征峰；聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋样品测试结果中包含有聚丙烯腈的特征峰以及与碘氧化铋的标准PDF卡片(PDF#73-2062)吻合的特征峰，表明聚丙烯腈纤维上载有碘氧化铋晶体。

[0032] 图2为本实施例提供的聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维的扫描电子显微镜图，图中，（a）图为微纳复合纤维横截面的扫描电子显微镜图，（b）图为微纳复合纤维某局部表面的扫描电子显微镜图；由（a）图可见微米纤维表面覆盖有纳米纤维层，成功制备出聚丙烯腈微纳复合纤维；从（b）图中可以看到聚丙烯腈纳米纤维表面的负载情况：片状碘氧化铋晶体沿着纳米纤维生长，比表面积大，分布均匀，无团聚。

[0033] 图3为纯的罗丹明B水溶液与载有本发明实施例提供的聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维材料的罗丹明B水溶液在可见光照后的紫外-可见光吸收光谱对比图。可见，吸附平衡实验后（光照0小时）罗丹明B的浓度下降明显，表明聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维具有优异的吸附能力，这得益于其大的比表面积；与纯的罗丹明B水溶液相比，载有聚丙烯腈/聚苯胺/聚丙烯腈/碘氧化铋微纳复合纤维的罗丹明B水溶液经不同时间的可见光照射后吸收峰峰强逐渐减弱，而且峰位发生蓝移（染料分子结构被破坏），说明了染料罗丹明B在不断地发生光降解。

[0034] 实施例2

[0035] 聚酰亚胺微米纤维的制备：将3.204 g 4,4'-二氨基二苯醚和0.433 g 的对苯二胺倒入三口烧瓶，置于冰水浴（0℃）中，通氮气2 h。再将4.450 g 的均苯四甲酸二酐分三次等量间隔为半小时加入三口烧瓶中。待反应2小时后，缓慢逐滴滴加1.021 g 的乙酸酐和0.791 g 的吡啶。反应2 h后，将混合溶液在60℃真空干燥箱中进行抽真空脱泡处理，将其作为纺丝液。取上述纺丝液，通过自制的湿法纺丝装置制备聚酰亚胺纤维，纺丝工艺：纺丝温度：50℃；压力：0.2 MPa；纺丝孔内径：0.5 mm；凝固浴：甲醇和水的混合液（Vol_{methanol}:Vol_{H₂O}=7:3）。最后进行300℃热拉伸处理。

[0036] 在聚酰亚胺微米纤维表面原位聚合导电高分子聚苯胺：将一定长度的聚酰亚胺微米纤维放入苯胺（1.86 g）、聚乙烯吡咯烷酮（2.08 g）和40 mL盐酸的混合液

中, 30 min后加入过硫酸铵 (2.28 g) 和20 mL盐酸的混合液, 0°C反应3h。

[0037] 配制静电纺丝液: 0.5g 聚丙烯腈、0.5 g 硝酸银溶解在6 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中。将表面覆盖了一层聚苯胺的聚酰亚胺微米纤维作为静电纺丝接收装置上的接收器, 在流速0.06 mL/h、电压15 kv、距离15 cm的纺丝条件下进行静电纺丝。

[0038] 将静电纺丝后的微纳米复合纤维在40°C鼓风烘箱 (避光) 中干燥1h, 溶剂挥发的过程会将 Ag^+ 带到聚丙烯腈纳米纤维的表面, 然后将其浸泡在磷酸氢二钠 (2.8 g)、聚乙烯吡咯烷酮 (1.1 g) 和100 mL 去离子水的混合溶液中30 min, 通过离子交换反应, 在聚丙烯腈纳米纤维的表面生成 Ag_3PO_4 颗粒。

[0039] Ag_3PO_4 是一种性能优异的光催化剂, 但具有光腐蚀性, 所以在负载了 Ag_3PO_4 的微纳米复合纤维表面再包覆一层聚苯胺, 一方面可以将 Ag_3PO_4 保护起来避免光腐蚀现象, 另一方面包覆的聚苯胺可以提高光生电子的迁移, 进而提升光催化性能。

[0040] 本实施例将得到的负载光催化剂的微纳复合纤维材料再进行表面处理, 形成能促进光生电子—空穴对 (e^-h^+) 的迁移及分离的纳米级壳层, 如壳层为含有纳米级异质半导体材料或导电材料, 从而提高纤维材料的光催化活性。具体方法是:

[0041] 实施例3

[0042] 聚乙烯醇微米纤维的制备: 将10 g PVA、39 mL二甲亚砜和13 mL水倒入三口烧瓶中, 在90°C 条件下不断搅拌4 h直至完全溶解, 得到均匀透明的PVA溶液, 然后静置2 h脱泡。取上述纺丝液, 通过自制的湿法纺丝装置制备聚乙烯醇纤维, 纺丝工艺: 纺丝温度: 50 °C; 压力: 0.2 MPa; 纺丝孔内径: 0.5 mm; 凝固浴: 甲醇。最后进行200 °C热拉伸处理。

[0043] 在聚乙烯醇微米纤维表面原位聚合导电高分子聚苯胺: 将一定长度的聚乙烯醇微米纤维放入苯胺 (1.86 g)、聚乙烯吡咯烷酮 (2.08 g) 和40 mL盐酸的混合液中, 30分钟后加入过硫酸铵 (2.28 g) 和20 mL盐酸的混合液, 0 °C反应3 h。

[0044] 配制静电纺丝液: 0.5g 聚丙烯腈、0.5 g 硝酸银溶解在6 mL N,N-二甲基甲酰胺

溶液中。将表面覆盖了一层聚苯胺的聚乙烯醇微米纤维作为静电纺丝的接收装置，在流速0.06 mL/h、电压15 kV、距离15 cm的纺丝条件下进行静电纺丝。

[0045] 将静电纺丝后的微纳米复合纤维在40°C鼓风烘箱（避光）中干燥1h，溶剂挥发的过程会将 Ag^+ 带到聚丙烯腈纳米纤维的表面，然后将其浸泡在磷酸氢二钠（2.8 g）、聚乙烯吡咯烷酮（1.1 g）和100 mL 去离子水的混合溶液中30 min，通过离子交换反应，在聚丙烯腈纳米纤维的表面生成 Ag_3PO_4 颗粒。

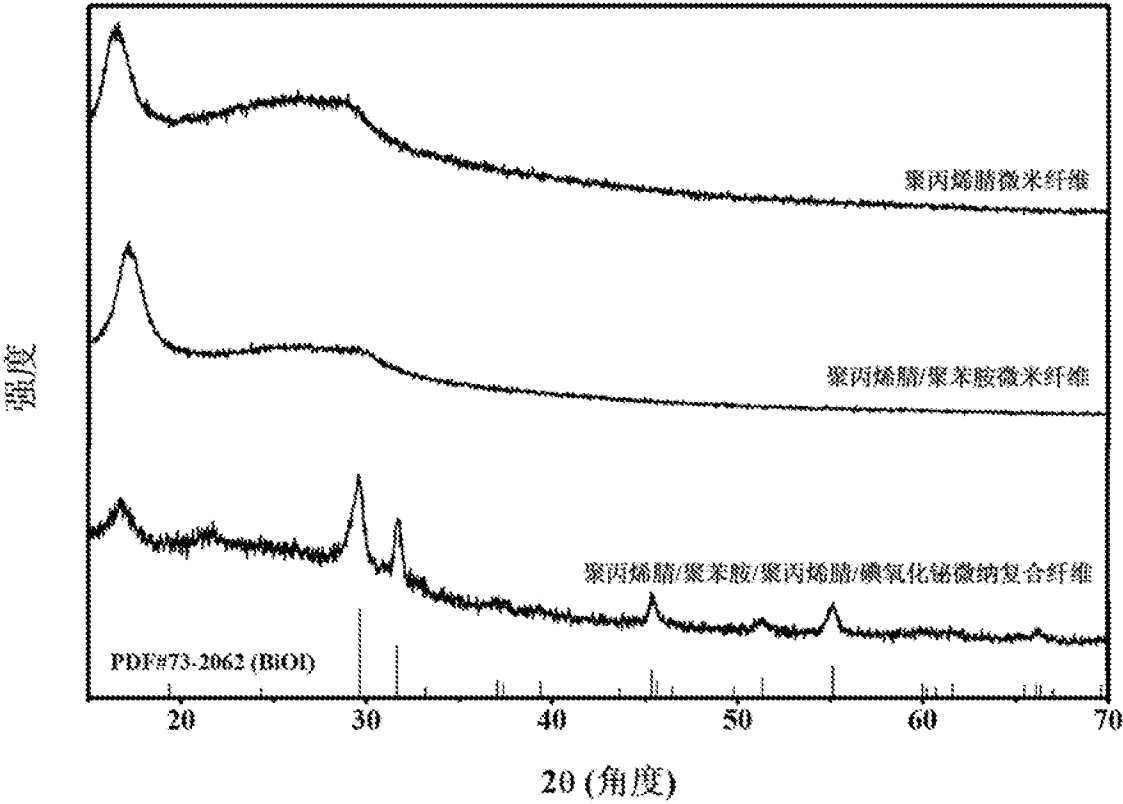
[0046] Ag_3PO_4 是一种优异的光催化剂，但具有光腐蚀性，所以在负载了 Ag_3PO_4 的微纳米复合纤维表面再涂覆一层二氧化钛溶胶形成保护层，抑制 Ag_3PO_4 的光腐蚀性的同时改善了纤维材料的光催化性能。

权利要求书

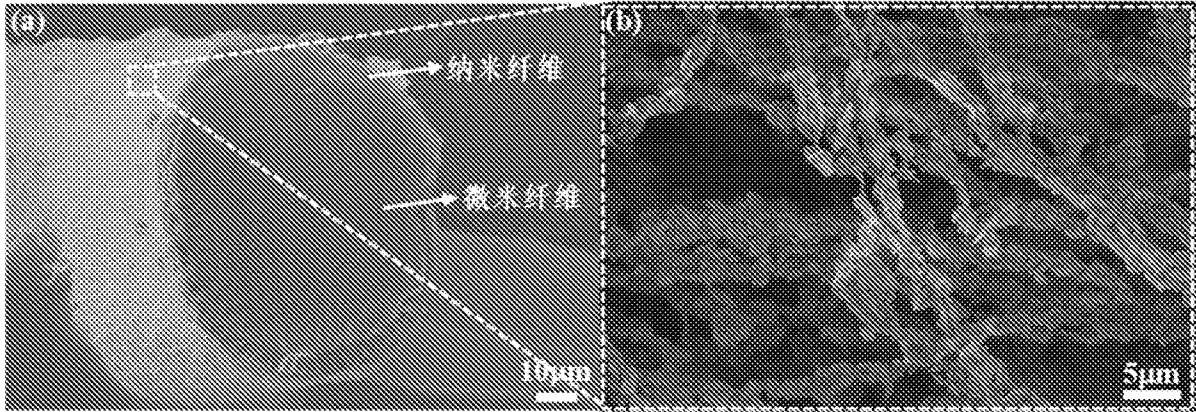
- [权利要求 1] 一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于包括如下步骤：
- (1) 配制质量分数为10~20%纺丝原液，脱泡处理后，采用湿法纺丝工艺进行纺丝，再经热拉伸处理，制备得到直径为50~100 μm 的微米纤维；
 - (2) 在微米纤维表面原位聚合导电高分子聚合物，得到导电纤维；
 - (3) 在静电纺丝溶液中加入光催化剂或光催化剂前驱体，制备静电纺丝液，以步骤(2)制得的导电纤维为接收器，在流速为0.5~1.2 mL/h，电压为8~15 kV，接收距离为10~25 cm的条件下，采用静电纺丝工艺，在导电纤维表面覆盖一层厚度为5~10 μm 的负载光催化剂的纳米纤维，得到一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于：所述的湿法纺丝原液包括聚丙烯腈/N,N-二甲基甲酰胺溶液、聚酰亚胺/二甲基亚砷溶液、聚乙烯醇/水溶液。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于：湿法纺丝工艺采用的凝固浴为N,N-二甲基甲酰胺和水的混合液、甲醇和水的混合液、甲醇中的一种。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于：所述的导电高分子聚合物包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于：步骤(2)导电纤维的制备工艺为：按摩尔比(2~6):4将过硫酸铵与苯胺混合，再加入质量浓度为2~5%的聚乙烯吡咯烷酮，浓度为0.5~2 mol/L的盐酸，制备反应液，将微米纤维置于反应液中，在温度为0~10 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下，反应1~3 h。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于：所述的静电纺丝溶液包括聚丙烯腈/N,N-二甲基

甲酰胺溶液、聚乙烯醇/水溶液、聚乙烯吡咯烷酮/N,N-二甲基甲酰胺溶液中的一种。

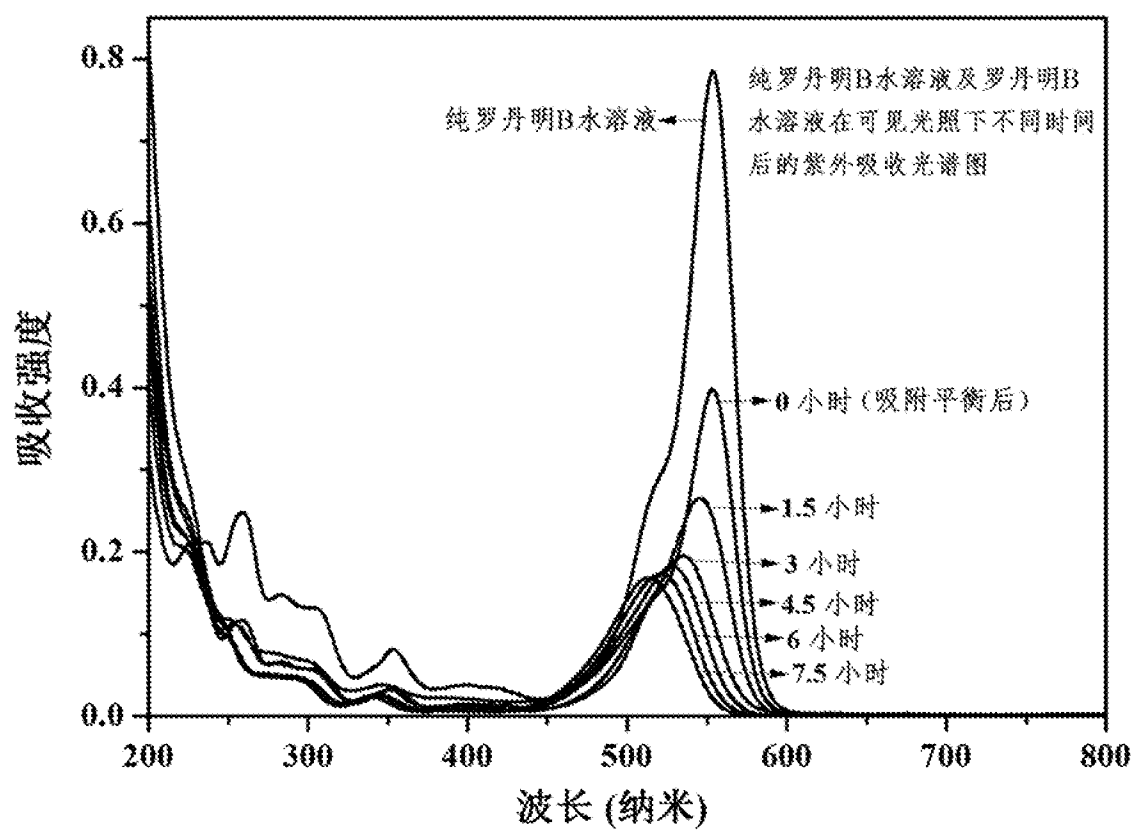
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于：所述的光催化剂包括BiOI、 Cu_2O 、BiOBr、 Bi_2WO_6 、 TiO_2 、g- C_3N_4 、 Ag_3PO_4 、AgCl、AgBr、AgI。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于：将步骤（3）得到一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料再进行表面处理，得到含有纳米级异质半导体材料或导电材料为壳层的复合纤维材料。
- [权利要求 9] 根据权利要求1或8所述的一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料的制备方法，其特征在于：按质量比，光催化剂在微纳复合纤维中所占比例为1.0~5.0%。
- [权利要求 10] 一种负载光催化剂的微纳复合纤维材料，其特征在于：它以直径50~100 μm 的微米纤维为芯材，在微米纤维表面聚合导电高分子聚合物，表面覆盖一层厚度为5~10 μm 的负载光催化剂的纳米纤维。



【图号】 图 1



【图号】 图 2



【图号】 图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/103100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/06(2006.01)i; D01F 11/08(2006.01)i; D01F 1/10(2006.01)i; D01D 5/00(2006.01)i; B01J 31/38(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)

B01J35; D01F11; D01F1; D01D5; B01J31

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; VEN; CNTXT; CNKI; 万方; WANFANG; ISI: 南通纺织丝绸产业技术研究院, 苏州大学, 光催化剂, 复合纤维, 纤维, 微米纤维, 纳米纤维, 负载, 芯层, 核层, 皮层, 壳层, 导电, 湿法纺丝, 静电纺丝, composite fiber?, microfiber?, nanofiber?, load+, photocatalyst, core, heath layer, electric, conductance, electrostatic spinning, wet spinning

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102744108 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 24 October 2012 (2012-10-24) entire document	1-10
A	CN 102443870 A (QINGDAO UNIVERSITY) 09 May 2012 (2012-05-09) entire document	1-10
A	CN 106319673 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY) 11 January 2017 (2017-01-11) entire document	1-10
A	JP 2010121245 A (TEIJIN FIBERS LTD) 03 June 2010 (2010-06-03) 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

29 October 2018

Date of mailing of the international search report

24 December 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (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/CN2018/103100

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102744108	A	24 October 2012	CN	102744108	B	06 August 2014
CN	102443870	A	09 May 2012	CN	102443870	B	24 July 2013
CN	106319673	A	11 January 2017	None			
JP	2010121245	A	03 June 2010	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/103100

A. 主题的分类 B01J 35/06(2006.01)i; D01F 11/08(2006.01)i; D01F 1/10(2006.01)i; D01D 5/00(2006.01)i; B01J 31/38(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) B01J35; D01F11; D01F1; D01D5; B01J31 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;VEN;CNTXT;CNKI;万方;ISI;南通纺织丝绸产业技术研究院, 苏州大学, 光催化剂, 复合纤维, 纤维, 微米纤维, 纳米纤维, 负载, 芯层, 核层, 皮层, 壳层, 导电, 湿法纺丝, 静电纺丝, composite fiber?, microfiber?, nanofiber?, load+, photocatalyst, core, heath layer, electric, conductance, electrostatic spinning, wet spinning																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 102744108 A (合肥工业大学) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102443870 A (青岛大学) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106319673 A (浙江理工大学) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010121245 A (TEIJIN FIBERS LTD) 2010年 6月 3日 (2010 - 06 - 03) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 102744108 A (合肥工业大学) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 全文	1-10	A	CN 102443870 A (青岛大学) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 全文	1-10	A	CN 106319673 A (浙江理工大学) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 全文	1-10	A	JP 2010121245 A (TEIJIN FIBERS LTD) 2010年 6月 3日 (2010 - 06 - 03) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
A	CN 102744108 A (合肥工业大学) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 全文	1-10															
A	CN 102443870 A (青岛大学) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 全文	1-10															
A	CN 106319673 A (浙江理工大学) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 全文	1-10															
A	JP 2010121245 A (TEIJIN FIBERS LTD) 2010年 6月 3日 (2010 - 06 - 03) 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 10月 29日		国际检索报告邮寄日期 2018年 12月 24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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 程星光 电话号码 (86-512)88997219															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/103100

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	102744108	A	2012年 10月 24日	CN 102744108 B	2014年 8月 6日
CN	102443870	A	2012年 5月 9日	CN 102443870 B	2013年 7月 24日
CN	106319673	A	2017年 1月 11日	无	
JP	2010121245	A	2010年 6月 3日	无	