



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104826622 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201410142325. 3

C02F 1/28(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 04. 10

C02F 1/30(2006. 01)

(71) 申请人 北汽福田汽车股份有限公司

C02F 1/32(2006. 01)

地址 102206 北京市昌平区沙河镇沙阳路

B82Y 30/00(2011. 01)

(72) 发明人 杨秀娟

B82Y 40/00(2011. 01)

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所（普通合伙） 11201

代理人 李志东

(51) Int. Cl.

B01J 23/10(2006. 01)

B01J 35/06(2006. 01)

B01J 35/10(2006. 01)

B01J 20/20(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料及其制备方法和应用，其中制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的方法包括：(1) 将钛的前驱体、钐的前驱体、水解抑制剂、聚合物、致孔剂及有机溶剂配成均匀纺丝液；(2) 将纺丝液进行静电纺丝，获得纳米纤维膜；(3) 将纳米纤维膜在空气氛围、200～300摄氏度下预氧化处理1～6小时，获得稳定化纳米纤维；(4) 将稳定化纳米纤维在500～1000摄氏度下碳化处理1～6小时，获得多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。利用本发明的方法能够快速有效地制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料，操作简单，方便快捷，且所得多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料吸附力强、光催化活性高。

1. 一种制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的方法，其特征在于，包括：

(1) 将钛的前驱体、钐的前驱体、水解抑制剂、聚合物、致孔剂及有机溶剂配成均匀的纺丝液；

(2) 将所述纺丝液进行静电纺丝，以便获得纳米纤维膜；

(3) 将所述纳米纤维膜在空气氛围、200～300 摄氏度下进行预氧化处理 1～6 小时，以便获得稳定化纳米纤维；

(4) 将所述稳定化纳米纤维在 500～1000 摄氏度下进行碳化处理 1～6 小时，以便获得多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在所述纺丝液中，所述聚合物的浓度为 6～15wt%，所述致孔剂的浓度为 2～15wt%，所述钛的前驱体及所述水解抑制剂的浓度为 0.1～1.0mol/L，钐前驱体的浓度为 0.005～0.02mol/L。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述钛的前驱体为选自钛酸四丁酯、钛酸、偏钛酸、硫酸氧钛、钛酸异丙酯、四氯化钛中的至少一种；

任选地，所述钐的前驱体为选自氧化钐、醋酸钐、硝酸钐、氯化钐、碘化钐中的至少一种；

任选地，所述水解抑制剂为选自醋酸、盐酸、硫酸、草酸中的至少一种；

任选地，所述聚合物为选自聚丙烯腈、聚乙烯醇缩丁醛、聚乳酸-羟基乙酸共聚物、聚乳酸、聚左旋乳酸、聚丙烯酸中的至少一种；

任选地，所述致孔剂为选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇中的至少一种；

任选地，所述有机溶剂为选自 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、三氟乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷中的至少一种。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，在步骤(2)中，于以下工艺参数下进行所述静电纺丝：注射器针头内径为 0.6～2.0 毫米，纺丝电压为 8～20 千伏，所述纺丝液的流速为 0.3～1.5 毫升/小时，接收距离为 10～30 厘米。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述静电纺丝为单针头纺丝或多针头纺丝。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤(3)中，所述预氧化处理的升温速度为 1～10 摄氏度/分钟。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤(4)中，在选自氮气、氩气、氦气和氢气的至少一种的氛围下，进行所述碳化处理。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤(4)中，所述碳化处理的升温速度为 1～5 摄氏度/分钟，所述碳化处理的降温速度为 1～20 摄氏度/分钟。

9. 一种多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料，其特征在于，是通过权利要求 1～8 任一项所述的方法制备的。

10. 一种处理污水的方法，其特征在于，将污水与权利要求 9 所述的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料接触。

# 多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料及其制备方法和应用

## 技术领域

[0001] 本发明涉及光催化剂领域,具体地,涉及多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料及其制备方法和应用。

## 背景技术

[0002] 二氧化钛光催化剂具有无毒、稳定、价廉、以及能在常温下光催化降解多种有机物等特点,因此可用于工业污水处理,其还能利用二氧化钛光催化所产生的强氧化基团( $\cdot\text{OH}$ )杀害有害的细菌和病毒,是一种具有广阔的应用前景的光催化剂。但是, $\text{TiO}_2$ 在实际应用过程中还受到诸多因素的限制,主要有:(1)锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 的禁带宽度为3.2eV,只能在波长小于387.5nm的紫外光的激发下才能显示出不俗的光催化活性,而紫外光仅占太阳能射线的5%左右,大大限制了 $\text{TiO}_2$ 对太阳光或人工光源中可见光的利用率;(2)纳米 $\text{TiO}_2$ 粉体在处理液相污染物的过程中,存在吸附能力弱、易团聚失活、易流失而难回收、易沉淀而难以得到光照等不足,因此对污染物的光催化降解效果甚弱,尤其当污染物的浓度较低时, $\text{TiO}_2$ 的光催化活性就更微不足道。

[0003] 因而,关于提高 $\text{TiO}_2$ 的光催化活性的研究仍有待深入。

## 发明内容

[0004] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种能够有效拓宽 $\text{TiO}_2$ 光谱响应范围和提高 $\text{TiO}_2$ 在太阳光或可见光下的光催化量子效率的手段。

[0005] 在本发明的一个方面,发明提供一种制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:(1)将钛的前驱体、钐的前驱体、水解抑制剂、聚合物、致孔剂及有机溶剂配成均匀的纺丝液;(2)将所述纺丝液进行静电纺丝,以便获得纳米纤维膜;(3)将所述纳米纤维膜在空气氛围、200~300摄氏度下进行预氧化处理1~6小时,以便获得稳定化纳米纤维;(4)将所述稳定化纳米纤维在500~1000摄氏度下进行碳化处理1~6小时,以便获得多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。发明人发现,利用本发明的该方法,能够快速有效地制备获得多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料,且操作简单,方便快捷。另外,在本发明的该方法中,采用静电纺丝和溶胶凝胶相结合的方法制备材料时工艺简单,且保证了材料的均一性;采用致孔剂,高温处理后在碳纳米纤维表面和内部形成的多孔结构增大了材料与反应物的接触面积;采用钐掺杂纳米二氧化钛,能够有效抑制纳米颗粒的团聚,拓宽了 $\text{TiO}_2$ 光谱响应范围的同时,提高了 $\text{TiO}_2$ 在太阳光或可见光下的光催化量子效率,同时本发明的该方法通过将多孔碳纳米纤维的吸附能力和钐掺杂纳米二氧化钛的光催化活性协同起来,使得通过该方法制备获得的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的污水处理能力大幅提高。

[0006] 根据本发明的实施例,在所述纺丝液中,所述聚合物的浓度为6~15wt%,所述致

孔剂的浓度为 2 ~ 15wt%，所述钛的前驱体及所述水解抑制剂的浓度为 0.1 ~ 1.0mol/L，钐前驱体的浓度为 0.005~0.02mol/L。由此，有利于获得纳米二氧化钛分布均匀、光催化效率高、吸附能力强的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料。

[0007] 根据本发明的实施例，所述钛的前驱体的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述钛的前驱体为选自钛酸四丁酯、钛酸、偏钛酸、硫酸氧钛、钛酸异丙酯、四氯化钛中的至少一种。根据本发明的实施例，所述钐的前驱体的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述钐的前驱体为选自氧化钐、醋酸钐、硝酸钐、氯化钐、碘化钐中的至少一种。根据本发明的实施例，所述水解抑制剂的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述水解抑制剂为选自醋酸、盐酸、硫酸、草酸中的至少一种。根据本发明的实施例，所述聚合物的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述聚合物为选自聚丙烯腈、聚乙烯醇缩丁醛、聚乳酸 - 羟基乙酸共聚物 (PLGA)、聚乳酸 (PLA)、聚左旋乳酸 (PLLA)、聚丙烯酸 (PAA) 中的至少一种。根据本发明的实施例，所述致孔剂的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述致孔剂为选自聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇 (PVA) 中的至少一种。根据本发明的实施例，所述有机溶剂的中类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述有机溶剂为选自 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三氟乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷中的至少一种。

[0008] 根据本发明的实施例，在步骤(2)中，于以下工艺参数下进行所述静电纺丝：注射器针头内径为 0.6 ~ 2.0 毫米，纺丝电压为 8 ~ 20 千伏，所述纺丝液的流速为 0.3 ~ 1.5 毫升 / 小时，接收距离为 10 ~ 30 厘米。由此，能够获得均一性较好的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料。

[0009] 根据本发明的实施例，所述静电纺丝为单针头纺丝或多针头纺丝。由此，有利于提高静电纺丝的效率，进而提高制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的效率。

[0010] 根据本发明的实施例，在步骤(3)中，所述预氧化处理的升温速度为 1 ~ 10 摄氏度 / 分钟。由此，有利于提高预氧化处理的效率和质量，进而提高制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的效率。

[0011] 根据本发明的实施例，在步骤(4)中，在选自氮气、氩气、氦气和氢气的至少一种的氛围下，进行所述碳化处理。由此，有利于提高碳化处理的效率和质量，进而提高制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的效率。

[0012] 根据本发明的实施例，在步骤(4)中，所述碳化处理的升温速度为 1 ~ 5 摄氏度 / 分钟，所述碳化处理的降温速度为 1 ~ 20 摄氏度 / 分钟。由此，有利于提高碳化处理的效率和质量，进而提高制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的效率。

[0013] 在本发明的另一个方面，本发明提供一种多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料。根据本发明的实施例，所述多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料是通过前面所述的方法制备的。本发明的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料中，通过钐掺杂纳米二氧化钛提高了纳米二氧化钛的光催化活性，采用致孔剂，高温处理后在碳纳米纤维表面和内部形成的多孔结构增大了材料与反应物的接触面积，并且本发明的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料将多孔碳纳米纤维的吸附能力和钐掺杂纳米二氧化钛的光催化活性协同起来，使得其污水处理能力大幅提高。

[0014] 在本发明的又一个方面，本发明提供一种处理污水的方法。根据本发明的实施例，

该方法包括：将待处理污水与前面所述的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料接触。发明人惊喜地发现，利用本发明的该方法，所述多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料光催化活性高，吸附能力强，能够快速有效地分解待处理污水中的有机物，达到净化污水的目的。

[0015] 需要说明的是，在本文中所使用的术语“接触”应做广义理解，其可以是任何能够使得至少两种物质发生作用的方式，例如可以是将两种物质在适当的条件下进行混合。根据需要，可以在搅拌下，将需要进行接触的物质进行混合，并且，搅拌的类型并不受特别限制，例如可以为机械搅拌，也可以为磁力搅拌等。

## 附图说明

[0016] 图 1 显示了根据本发明的一个实施例，多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的扫描电镜照片，其中，

[0017] 图 1a 为纤维表面的扫描电镜照片，

[0018] 图 1b 为纤维截面的扫描电镜照片；

[0019] 图 2 显示了根据本发明的一个实施例，多孔碳纳米纤维、碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛光催化剂以及多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料对甲基橙溶液的光催化测试结果。

## 具体实施方式

[0020] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

[0021] 在本发明的一个方面，发明提供一种制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的方法。根据本发明的实施例，该方法包括以下步骤：

[0022] (1) 将钛的前驱体、钐的前驱体、水解抑制剂、聚合物、致孔剂及有机溶剂配成均匀的纺丝液。

[0023] 根据本发明的实施例，在所述纺丝液中，所述聚合物的浓度为 6 ~ 15wt%，所述致孔剂的浓度为 2 ~ 15wt%，所述钛的前驱体及所述水解抑制剂的浓度为 0.1 ~ 1.0mol/L，钐前驱体的浓度为 0.005~0.02mol/L。由此，有利于获得纳米二氧化钛分布均匀、光催化效率高、吸附能力强的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料。

[0024] 根据本发明的实施例，所述钛的前驱体的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述钛的前驱体为选自钛酸四丁酯、钛酸、偏钛酸、硫酸氧钛、钛酸异丙酯、四氯化钛中的至少一种。由此，能够有效获得纳米二氧化钛材料。

[0025] 根据本发明的实施例，所述钐的前驱体的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述钐的前驱体为选自氧化钐、醋酸钐、硝酸钐、氯化钐、碘化钐中的至少一种。由此，钐的掺杂效率较高。

[0026] 根据本发明的实施例，所述水解抑制剂的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述水解抑制剂为选自醋酸、盐酸、硫酸、草酸中的至少一种。由此，能够有效抑制

钛的前驱体水解。

[0027] 根据本发明的实施例，所述聚合物的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述聚合物为选自聚丙烯腈、聚乙烯醇缩丁醛、聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)、聚乳酸(PLA)、聚左旋乳酸(PLLA)、聚丙烯酸(PAA)中的至少一种。由此，能够有效获得多孔碳纳米纤维。

[0028] 根据本发明的实施例，所述致孔剂的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述致孔剂为选自聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)中的至少一种。

[0029] 根据本发明的实施例，所述有机溶剂的种类不受特别限制。在本发明的一些实施例中，所述有机溶剂为选自N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、三氟乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷中的至少一种。由此，有利于提高制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料的效率。

[0030] (2) 将所述纺丝液进行静电纺丝，以便获得纳米纤维膜。

[0031] 根据本发明的实施例，在步骤(2)中，于以下工艺参数下进行所述静电纺丝：注射器针头内径为0.6～2.0毫米，纺丝电压为8～20千伏，所述纺丝液的流速为0.3～1.5毫升/小时，接收距离为10～30厘米。由此，能够获得均一性较好的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料。

[0032] 根据本发明的实施例，所述静电纺丝为单针头纺丝或多针头纺丝。由此，有利于提高静电纺丝的效率，进而提高制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的效率。

[0033] (3) 将所述纳米纤维膜在空气氛围、200～300摄氏度下进行预氧化处理1～6小时，以便获得稳定化纳米纤维。

[0034] 根据本发明的实施例，在步骤(3)中，所述预氧化处理的升温速度为1～10摄氏度/分钟。由此，有利于提高预氧化处理的效率和质量，进而提高制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的效率。

[0035] (4) 将所述稳定化纳米纤维在500～1000摄氏度下进行碳化处理1～6小时，以便获得多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。

[0036] 根据本发明的实施例，在步骤(4)中，在选自氮气、氩气、氦气和氢气的至少一种的氛围下，进行所述碳化处理。

[0037] 根据本发明的实施例，在步骤(4)中，所述碳化处理的升温速度为1～5摄氏度/分钟，所述碳化处理的降温速度为1～20摄氏度/分钟。由此，有利于提高碳化处理的效率和质量，进而提高制备多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的效率。

[0038] 发明人发现，利用本发明的该方法，能够快速有效地制备获得多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料，且操作简单，方便快捷。另外，在本发明的该方法中，采用静电纺丝和溶胶凝胶相结合的方法制备材料时工艺简单，且保证了材料的均一性；采用致孔剂，高温处理后在碳纳米纤维表面和内部形成的多孔结构增大了材料与反应物的接触面积；采用钐掺杂纳米二氧化钛，能够有效抑制纳米颗粒的团聚，拓宽了TiO<sub>2</sub>光谱响应范围的同时，提高了TiO<sub>2</sub>在太阳光或可见光下的光催化量子效率，同时本发明的该方法通过将多孔碳纳米纤维的吸附能力和钐掺杂纳米二氧化钛的光催化活性协同起来，使得通过该方法制备获得的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的污水处理能力大幅提高。

[0039] 在本发明的另一个方面,本发明提供一种多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料。根据本发明的实施例,所述多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料是通过前面所述的方法制备的。本发明的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料中,通过钐掺杂纳米二氧化钛提高了纳米二氧化钛的光催化活性,采用致孔剂,高温处理后在碳纳米纤维表面和内部形成的多孔结构增大了材料与反应物的接触面积,并且本发明的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料将多孔碳纳米纤维的吸附能力和钐掺杂纳米二氧化钛的光催化活性协同起来,使得其污水处理能力大幅提高。

[0040] 在本发明的又一个方面,本发明提供一种处理污水的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:将待处理污水与前面所述的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料接触。发明人惊喜地发现,利用本发明的该方法,所述多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料光催化活性高,吸附能力强,能够快速有效地分解待处理污水中的有机物,达到净化污水的目的。

[0041] 需要说明的是,在本文中所使用的术语“接触”应做广义理解,其可以是任何能够使得至少两种物质发生作用的方式,例如可以是将两种物质在适当的条件下进行混合。根据需要,可以在搅拌下,将需要进行接触的物质进行混合,并且,搅拌的类型并不受特别限制,例如可以为机械搅拌,也可以为磁力搅拌等。

[0042] 在本发明的一个实施例中,以含有甲基橙的污水为处理对象,利用本发明的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛光催化对其进行处理。其中,多孔碳纳米纤维具有较强的吸附能力,能够将污水中的甲基橙分子吸附到多孔碳纳米纤维表面上,然后将其转移到钐掺杂纳米二氧化钛颗粒活性点处发生光催化反应,同时,迁移后的多孔碳纳米纤维表面继续从溶液中吸附甲基橙分子,如此循环,随着催化反应的进行,纤维表面的部分孔洞被纳米二氧化钛颗粒覆盖,而多孔碳纳米纤维表面有一定数量的孔,为甲基橙分子进入纤维内部提供了特殊的通道,同时,紫外光照为分子提供了能量,所以在光催化反应后期,多孔碳纳米纤维负载钐负载纳米二氧化钛材料仍然有较高的光催化效率。并且,本发明的多孔碳纳米纤维负载钐负载纳米二氧化钛光催化剂对污水的处理效果明显优于多孔碳纳米纤维材料和碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛光催化剂。

[0043] 实施例 1 :多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的制备

[0044] (1) 配置纺丝液:采用 DMF 作为有机溶剂,配制纺丝液,在得到的纺丝液中,聚丙烯腈的浓度为:6wt%, PMMA 的浓度为:2wt%, 钛酸四丁酯的浓度为 0.4mol/L, 氧化钐的浓度为 0.005mol/L, 醋酸的浓度为:0.6mol/L。

[0045] (2) 静电纺丝:采用单针头或多针头纺丝,于以下工艺参数下进行静电纺丝:注射器的针头内径为 0.6mm, 施加的纺丝电压为 20kV, 纺丝液的流速为 0.8mL/h, 接收距离为 20cm, 得到纳米纤维膜。

[0046] (3) 将得到的纳米纤维膜在空气下,在 300°C 进行预氧化处理,其中升温速度为 10°C /min, 预氧化时间为:2h, 得到稳定化纳米纤维。

[0047] (4) 将稳定化纳米纤维在一定的气氛(氮气、氩气、氦气、氢气一种或多种混合)进行碳化处理,碳化温度为 600°C, 升温和降温分别为 5°C /min 和 20°C /min, 碳化时间为 6h, 得到多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料的扫描电镜照片见图 1, 其中图 1a 为纤维表面的扫描电镜照片, 图 1b 为纤维截面的扫描电

镜照片。

[0048] 实施例 2 :多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的制备

[0049] (1) 配置纺丝液,采用 DMSO 作为有机溶剂,配制纺丝液,在得到的纺丝液中,聚乙  
烯醇缩丁醛的浓度为 :15wt%, PVP 的浓度为 :15wt%, 钛酸的浓度为 0.09mol/L, 醋酸钐的浓  
度为 0.02mol/L, 盐酸的浓度为 :0.01mol/L。

[0050] (2) 静电纺丝 :采用单针头或多针头纺丝,于以下工艺参数下进行静电纺丝 :注  
射器的针头内径为 2.0mm, 施加的纺丝电压为 8kV, 纺丝液的流速为 1.5mL/h, 接收距离为  
10cm, 得到纳米纤维膜。

[0051] (2) 将得到的纳米纤维膜在空气下,在 200℃ 进行预氧化处理,其中升温速度为  
1℃ /min, 预氧化时间为 :1h, 得到稳定化纳米纤维。

[0052] (3) 将稳定化纳米纤维在一定的气氛(氮气、氩气、氦气、氢气一种或多种混合)进  
行碳化处理, 碳化温度为 1000℃, 升温和降温分别为 1℃ /min 和 1℃ /min, 碳化时间为 1h,  
得到多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。

[0053] 实施例 3 :多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的制备

[0054] (1) 配置纺丝液,采用三氟乙醇作为有机溶剂,配制纺丝液,在得到的纺丝液中,  
PLA 的浓度为 :15wt%, PVA 的浓度为 :5wt%, 四氯化钛的浓度为 0.2mol/L, 硝酸钐的浓度为  
0.015mol/L, 硫酸的浓度为 0.2mol/L。

[0055] (2) 静电纺丝 :采用单针头或多针头纺丝,于以下工艺参数下进行静电纺丝 :注  
射器的针头内径为 1.2mm, 施加的纺丝电压为 15kV, 纺丝液的流速为 1.2mL/h, 接收距离为  
20cm, 得到纳米纤维膜。

[0056] (3) 将得到的纳米纤维膜在空气下,在 250℃ 进行预氧化处理,其中升温速度为  
5℃ /min, 预氧化时间为 :3h, 得到稳定化纳米纤维。

[0057] (4) 将稳定化纳米纤维在一定的气氛(氮气、氩气、氦气、氢气一种或多种混合)进  
行碳化处理, 碳化温度为 800℃, 升温和降温分别为 5℃ /min 和 10℃ /min, 碳化时间为 3h,  
得到多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。

[0058] 实施例 4 :多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的制备

[0059] (1) 配置纺丝液,采用二氯甲烷作为有机溶剂,配制纺丝液,在得到的纺丝液中,  
PAA 的浓度为 :10wt%, PVP 的浓度为 :5wt%, 钛酸异丙酯的浓度为 0.6mol/L, 氯化钐的浓度为  
0.01mol/L, 草酸的浓度为 0.3mol/L。

[0060] (2) 静电纺丝 :采用单针头或多针头纺丝,于以下工艺参数下进行静电纺丝 :注  
射器的针头内径为 1.5mm, 施加的纺丝电压为 12kV, 纺丝液的流速为 1.0mL/h, 接收距离为  
30cm, 得到纳米纤维膜。

[0061] (3) 将得到的纳米纤维膜在空气下,在 280℃ 进行预氧化处理,其中升温速度为  
5℃ /min, 预氧化时间为 :4h, 得到稳定化纳米纤维。

[0062] (4) 将稳定化纳米纤维在一定的气氛(氮气、氩气、氦气、氢气一种或多种混合)进  
行碳化处理, 碳化温度为 600℃, 升温和降温分别为 3℃ /min 和 20℃ /min, 碳化时间为 4h,  
得到多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。

[0063] 实施例 5 :多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的制备

[0064] (1) 配置纺丝液,采用三氯甲烷作为有机溶剂,配制纺丝液,在得到的纺丝液中,

PLGA 的浓度为 :8wt%, PMMA 的浓度为 :5wt%, 硫酸氧钛的浓度为 0. 1mol/L, 硝酸钐的浓度为 0. 01mol/L, 醋酸的浓度为 0. 2mol/L。

[0065] (2) 静电纺丝 :采用单针头或多针头纺丝,于以下工艺参数下进行静电纺丝 :注射器的针头内径为 1. 5mm, 施加的纺丝电压为 20kV, 纺丝液的流速为 0. 3mL/h, 接收距离为 20cm, 得到纳米纤维膜。

[0066] (3) 将得到的纳米纤维膜在空气下, 在 300℃ 进行预氧化处理, 其中升温速度为 10℃ /min, 预氧化时间为 :5h, 得到稳定化纳米纤维。

[0067] (4) 将稳定化纳米纤维在一定的气氛 (氮气、氩气、氦气、氢气一种或多种混合) 进行碳化处理, 碳化温度为 800℃, 升温和降温分别为 5℃ /min 和 10℃ /min, 碳化时间为 3h, 得到多孔碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。

[0068] 对比例 1 :多孔碳纳米纤维材料的制备

[0069] (1) 配置纺丝液 :采用 DMF 作为有机溶剂, 配制纺丝液, 在得到的纺丝液中, 聚丙烯腈的浓度为 :6wt%, PMMA 的浓度为 :2wt%。

[0070] (2) 静电纺丝 :采用单针头或多针头纺丝,于以下工艺参数下进行静电纺丝 :注射器的针头内径为 0. 6mm, 施加的纺丝电压为 20kV, 纺丝液的流速为 0. 8mL/h, 接收距离为 20cm, 采用单针头或多针头纺丝。

[0071] (3) 将得到的纳米纤维膜在空气下, 在 300℃ 进行预氧化处理, 其中升温速度为 10℃ /min, 预氧化时间为 :2h, 得到稳定化纳米纤维。

[0072] (4) 将稳定化纳米纤维在一定的气氛 (氮气、氩气、氦气、氢气一种或多种混合) 进行碳化处理, 碳化温度为 600℃, 升温和降温分别为 5℃ /min 和 20℃ /min, 碳化时间为 6h, 得到多孔碳纳米纤维材料。

[0073] 对比例 2 :碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的制备

[0074] (1) 配置纺丝液 :采用 DMF 作为有机溶剂, 配制纺丝液, 在得到的纺丝液中, 聚丙烯腈的浓度为 :6wt%, 钛酸四丁酯的浓度为 0. 4mol/L, 氯化钐的浓度为 0. 005mol/L, 醋酸的浓度为 :0. 6mol/L。

[0075] (2) 静电纺丝 :采用单针头或多针头纺丝,于以下工艺参数下进行静电纺丝 :注射器的针头内径为 0. 6mm, 施加的纺丝电压为 20kV, 纺丝液的流速为 0. 8mL/h, 接收距离为 20cm, 采用单针头或多针头纺丝。

[0076] (3) 将得到的纳米纤维毡 / 膜在空气下, 在 280℃ 进行预氧化处理, 其中升温速度为 10℃ /min, 预氧化时间为 :2h, 得到稳定化纳米纤维。

[0077] (4) 将稳定化纳米纤维在一定的气氛(氮气、氩气、氦气、氢气一种或多种混合) 进行碳化处理, 碳化温度为 600℃, 升温和降温分别为 5℃ /min 和 20℃ /min, 碳化时间为 6h, 得到碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料。

[0078] 实施例 6 :光催化试验

[0079] 通过光催化实验, 检测实施例 1 制备获得的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料、对比例 1 制备获得的多孔碳纳米纤维材料以及对比例 2 制备获得的碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料的光催化效率, 具体如下 :

[0080] 配制若干浓度为 20. 0mg/L 的甲基橙水溶液, 避光保存 24h 使其混合均匀, 然后取出 200mL 放入光催化反应器中, 加入 0. 1g 多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料、

多孔碳纳米纤维材料或碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料后,将光催化反应器放入功率为10W的紫外灯在暗箱中对混合物进行紫外光照射,缓慢对光催化反应器中的混合液进行磁力搅拌,并以30mL/min的速率向溶液中通入空气,每隔30min移取2.0mL混合液,离心后取上清液,用754紫外可见分光光度计测其在波长为464nm处的吸光度值。

[0081] 根据朗伯比尔定律: $A = \epsilon b C$ ,可计算得到材料在降解过程中对甲基橙的光催化降解率: $r = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ ,其中,  $C_0$  表示甲基橙溶液的初始浓度,  $C$  表示光催化实验进行一段时间后甲基橙溶液的浓度,  $A_0$  表示甲基橙溶液的初始吸光度值,  $A$  表示光催化实验进行一段时间后甲基橙溶液的吸光度值。实验结果见图2,其中,曲线(a)为多孔碳纳米纤维材料的光催化测试结果,曲线(b)为碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料的光催化测试结果,曲线(c)为多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的光催化测试结果。

[0082] 由图2可以看出,多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料的光催化效率显著高于多孔碳纳米纤维材料和碳纳米纤维负载钐掺杂二氧化钛材料的光催化效率,表明本发明的多孔碳纳米纤维负载钐掺杂纳米二氧化钛材料具有较高的光催化效率。

[0083] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0084] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

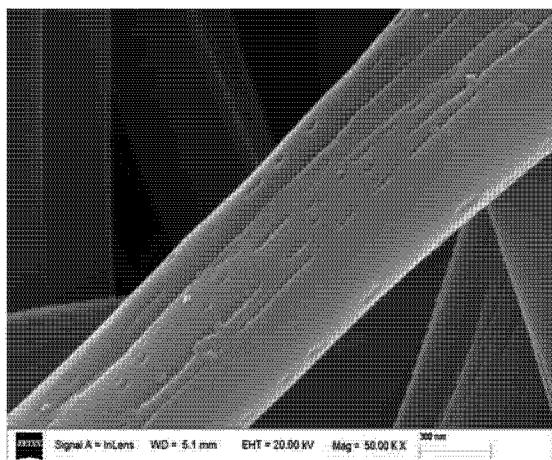


图 1a

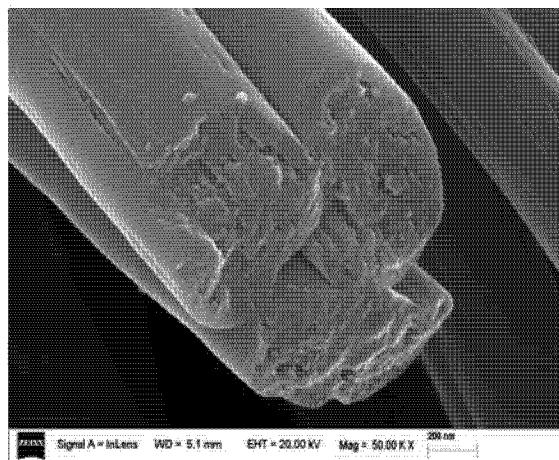


图 1b

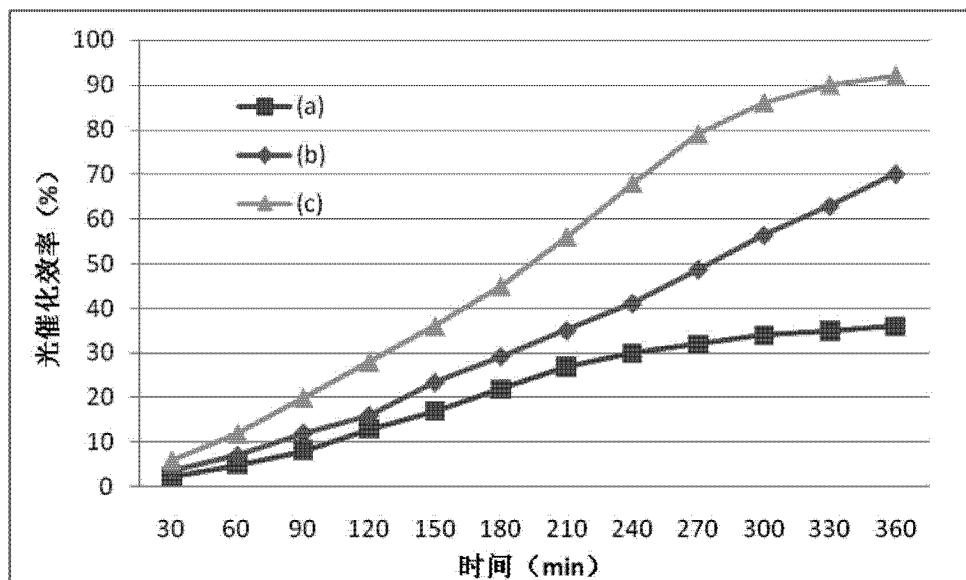


图 2