

静电纺丝制备二氧化钛复合纳米纤维的研究进展

郭 杰¹,徐 熠¹,蔡志江^{1,2*}

(1. 天津工业大学纺织学院,天津 300387; 2. 先进纺织复合材料教育部重点实验室,
天津工业大学,天津 300387)

摘要:纳米二氧化钛作为光催化剂与聚合物复合制成纳米纤维,在污水处理、光伏电池、传感器、锂离子电池等领域具有广泛的应用潜力。本文综述了近年来国内外静电纺丝制备二氧化钛纳米纤维的研究现状,重点介绍了不同类型二氧化钛纳米纤维的制备以及贵金属沉积、离子掺杂、半导体复合和表面光敏化等方法对二氧化钛纳米纤维的改性,展望了二氧化钛纳米纤维的发展前景。

关键词:静电纺丝; 二氧化钛; 纳米纤维; 光催化

引言

纳米二氧化钛(TiO₂)是一种半导体金属氧化物,具有大比表面积、无毒、成本低、光电化学稳定性、自清洁性以及高的光催化活性等,广泛应用于污水处理^[1]、染料敏化太阳能电池(DSSCs)^[2]、传感器^[3]等领域。与纳米颗粒相比,纳米纤维具有大的长径比和较好的机械强度,在实际应用中具有良好的可操作性和易回收的特点,而静电纺丝法是一种制备连续、大比表面积和表面多孔结构纳米纤维的简单而高效的方法,对其性能及应用研究引起人们的广泛关注^[4]。本文重点对国内外静电纺丝法制备 TiO₂ 纳米纤维及其性能改性进行了综合性的评述,并对其发展前景进行了展望。

1 静电纺丝制备二氧化钛纳米纤维

利用静电纺丝法制备纳米纤维,具有小尺寸效应、高比表面积、高空隙率等优点,可与光催化剂产生协同效应,克服 TiO₂ 固有的缺陷,提高其光催化活性和对光的利用率,改善其在实际应用中的可操作性和可回收性能。

1.1 二氧化钛纳米颗粒掺杂静电纺丝

Im 等^[5]以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,通过静电纺丝法制备了聚丙烯腈(PAN)/TiO₂ 复合纳米纤维,研究了 TiO₂ 对罗丹明 B 光催化降解性能的影响。结果表明,纳米纤维上 TiO₂ 颗粒紧密排列,平均直径为 800nm,如图 1 所示。当纳米纤维悬浮于罗丹明 B 溶液表面时,染料去除率达到 60%,紫外线照射下提高到 80%。使用这种负载光催化剂可以提高曝光,改善降解效率并避免液-固分离等二次操作的需要。

Holt 等^[6]研究了热处理温度对 PAN/TiO₂ 复合纳米纤维形貌及其对铬的吸附和光致还原性能的影响。结果表明,TiO₂ 纳米颗粒嵌入复合纳米纤维表面,在紫外光照射下,热处理复合纳米纤维可以还原有毒的六价铬为低毒的三价铬,相比苯酚、吡咯等具有相同活性位点的还原剂具有较高的效率,在 350℃ 处理时光催化活性最高。

Neppalli 等^[7]以聚苯乙烯(PS)/TiO₂ 纳米纤维,作为填充物增强聚丁二酸丁二醇酯-共-己二酸酯

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.04.005
收稿:2014-09-04;修回:2014-10-15;
基金项目:天津市自然科学基金(11JCYBJC02500);
作者简介:郭杰(1990—),男,硕士,主要研究方向为功能非织造材料开发与应用;
* 通讯联系人,E-mail:zhijiangcai@sina.com.

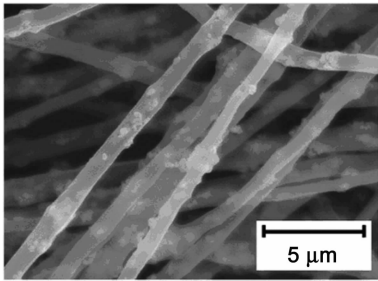


图 1 含有 TiO₂ 的 PAN 基纳米纤维的 SEM 照片
Figure 1 SEM image of PAN-based nanofibers with TiO₂

(PBSA)基体,研究了复合材料的形貌结构及机械性能。结果表明,随 TiO₂ 含量的增加,纳米纤维表面变得粗糙,平均直径先减小后增大,最小为 0.9 μm ,结晶度也随之增大,复合材料在纳米纤维和 PBSA 基质之间具有良好的界面粘接,含 5% 纳米纤维的复合材料杨氏模量最大,为 542MPa。复合纳米纤维具有增强聚合物基体的潜力。

Kang 等^[8]以甲酸和乙酸为溶剂,通过静电纺丝法制备了电气石/TiO₂/尼龙-6 复合纳米纤维膜,加入 TiO₂ 和电气石纳米颗粒,使纳米纤维直径由 120nm 增加到 153nm,水接触角由 122°减小为 104°,并且纳米颗粒均匀分布在纤维表面或嵌入内部,纳米纤维对亚甲基蓝的光催化降解性能提高,在污水处理方面具有应用潜力。

1.2 二氧化钛纳米颗粒涂覆纳米纤维

Neubert 等^[9]通过静电喷射技术将 TiO₂ 纳米颗粒喷射在导电樟脑磺酸/聚苯胺/聚氧化乙烯(CSA/PANi-PEO)复合纳米纤维上,结果显示,纳米 TiO₂ 催化剂吸附和分散在纳米纤维表面的程度对 PEO 溶液中 PANi 含量及其导电性强度有较强的依赖性。导电纳米纤维作为集电极使静电喷射过程中 TiO₂ 纳米粒子的流失少于 5%,含 12% PANi 的纳米纤维膜用于静电喷射纳米颗粒的接收器(无铝箔)利于 TiO₂ 分散。在紫外线照射下,TiO₂ 纳米催化剂在纤维膜上的有效分散显著提高催化活性,而纳米纤维的导电性严重影响颗粒分散性。

Wang 等^[10]通过射频磁控溅射技术涂覆 TiO₂ 纳米颗粒修饰聚甲基丙烯酸甲酯/有机改性蒙脱土(PMMA/O-MMT)复合纳米纤维表面。如图 2 所示,TiO₂ 良好沉积在 PMMA/O-MMT 复合纳米纤维表面,溅射涂敷修饰表面后 PMMA/O-MMT 复合纳米纤维表面粗糙多孔,亲水性提高,对亚甲基蓝的光催化降解效率最大为 68%。

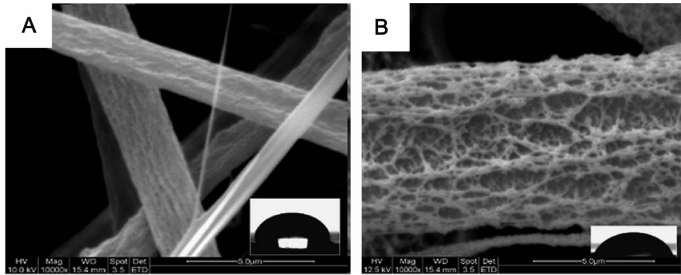


图 2 PMMA/O-MMT(A)和溅射涂覆有 TiO₂ 的纳米纤维(B)的 SEM 和接触角(插图)的照片
Figure 2 SEM and contact angle image (inset) of PMMA/O-MMT (A) and sputter coated with TiO₂ nanofibres (B)

Gupta 等^[11]在聚乳酸(PLA)纳米纤维上同步静电喷射异丙醇钛溶胶后,原位水热处理得到 TiO₂ 涂覆 PLA 纳米纤维。结果显示水热处理后纳米纤维以锐钛矿相 TiO₂ 为主,随水热处理时间的延长,锐钛矿向板钛矿相转变。TiO₂ 涂覆纳米纤维的紫外线吸收容量明显提高,且光带隙能量随水热处理时间的增长而逐渐减小,可用于紫外防护。水热处理 90min 的 TiO₂ 涂覆 PLA 纳米纤维具有较高的抗菌活性,

可使微生物(革兰阴性大肠杆菌)生长减少70%。

1.3 二氧化钛溶胶制备纳米纤维

TiO₂ 纳米颗粒在聚合物溶液中易团聚,分散性差,影响静电纺丝纳米纤维的形貌结构,因此常用其金属盐作为钛源,混合聚合物后静电纺丝,煅烧得到 TiO₂ 纳米纤维。

Yang 等^[12]以聚甲基丙烯酸甲酯为致孔剂,静电纺丝制备了负载有 TiO₂ 的多孔碳纳米纤维,作为锂离子电池负极,当电流密度高达 800mA/g 时,具有良好稳定性和约 200mA·h/g 的可逆容量保持率,纳米孔结构促使离子与电子的快速迁移,提高材料的电化学性能。

Hieu 等^[13]制备了皮芯结构 TiO₂/碳纳米纤维,20nm 厚的纳米晶 TiO₂ 包覆 60nm 的碳芯可以促进电子快速传输并抑制电荷重组,作为 DSSCs 的光阳极具有 7.5% 的功率转换效率。

Reddy 等^[14]通过静电纺丝和熔盐法分别制备 TiO₂ 纳米纤维和纳米颗粒,用于锂离子电池电极材料。循环伏安法测试表明,TiO₂ 纳米纤维和纳米颗粒(尺寸为 15~30nm,表面积 114m²/g)在阴极和阳极峰之间电位滞后范围在 0.23~0.30V,Ti^{4+/3+} 的氧化还原对约为 1.74/2.0V。由于 TiO₂ 纳米纤维和纳米粒子的比表面积和结晶度的不同,TiO₂ 纳米纤维比电容较低,约 175mA·h/g,但电化学循环稳定性好,容量衰减较慢,2~50 循环周期容量衰减 23%,是纳米颗粒(63%)的三分之一,TiO₂ 纳米纤维的阻抗参数也较低。

Batool 等^[15]研究了温度对 TiO₂ 纳米纤维介电松弛行为的影响。结果表明,当设备频率低于 10² Hz 时,介电松弛作用与电极极化有关,损耗正切介电损耗峰也证实了纳米纤维中松弛偶极子的存在。温度和频率对介电性能的依赖性表明,交流电导率和松弛行为分别由跳频的电荷载流子和电偶极子支配。复阻抗分析证明了在 333~513K 温度和 10⁻¹~10⁶ Hz 频率范围内,松弛过程的非 Debye 弛豫型、松弛时间分布以及电极极化效应的存在。

Lee 等^[16]将多孔 TiO₂ 纳米线作为 DSSCs 的电极材料,发现在煅烧过程中锐钛矿到金红石相的转变和晶粒生长同时发生并相互影响。煅烧温度升高,引起 TiO₂ 晶粒生长,表面积从 95m²/g 降低到 68m²/g,孔隙率从 11.9%降低到 3.0%。500℃煅烧纳米纤维光伏性能最好,TiO₂ 纳米线具有比 P25 更高的表面积。

2 静电纺丝制备改性二氧化钛纳米纤维

纳米二氧化钛在水及有机介质中容易团聚,降低其有效作用面积,同时 TiO₂ 带隙为 3.2eV,其光催化特性只限于紫外波段,光响应范围窄,难以有效利用太阳光,并且其光生载流子的复合率高,导致光催化效率低。解决上述问题的主要途径是对纳米 TiO₂ 进行改性,主要采用贵金属沉积、金属离子和非金属离子掺杂、半导体复合、表面光敏化等手段。

2.1 贵金属沉积

Chang 等^[17]通过同轴静电纺丝法结合高温煅烧制备了银填充的 TiO₂ 中空纳米纤维,研究了双组分复合纳米纤维的结构形貌和光催化性能。结果表明,复合纳米纤维平均直径在 300~500nm,TiO₂ 纳米管的外径为 150~300nm,管壁厚 10~20nm,Ag 颗粒粘附在 TiO₂ 中空纤维内表面,直径为 5~40nm,Ag 颗粒填充的 TiO₂ 纳米中空纤维对亚甲基蓝具有良好的光催化降解性能,40min 几乎完全降解。

Srisitthiratkul 等^[18]通过光化学反应沉积银纳米颗粒到 TiO₂ 纳米纤维表面提高光催化活性。结果显示,TiO₂ 纳米纤维膜对氮氧化物和甲苯的去除率分别为 21%和 30%,TiO₂ 纳米纤维无抑菌圈,即无紫外光时没有抗菌性能,而纳米银修饰的部分有明显的抑菌圈,含 2%纳米银的光催化活性最高,10%最低,随纳米银的掺杂,光致发光降低,电子-空穴重组率降低,紫外光照射下静态接触角低于 10°,具有超亲水性。

Viswanathamurthi 等^[19]制备了钌掺杂 TiO₂ 纳米纤维,纤维的表面形态和结晶度取决于煅烧温度和

钨含量。高温煅烧 TiO_2 发生锐钛矿-金红石相的转变。较高的钨含量使纤维表面光滑多孔,比表面积比已知的连续薄膜更高 1~2 个数量级。可用于太阳能电池和传感器。

2.2 金属离子和非金属离子掺杂

Savych 等^[20]制备了铌(Nb)掺杂 TiO_2 纳米纤维,随后通过微波多元醇法将铂纳米颗粒掺杂到纳米纤维中作为聚合物电解质膜燃料电池的电催化载体,研究电压循环期间 Pt 纳米颗粒的稳定性对无碳纳米结构支架的影响。在 800℃煅烧得到的 10%Nb 掺杂 TiO_2 纳米纤维的导电率最高,为 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Pt 掺杂 TiO_2 纳米纤维具有较高的稳定性,循环 1000 次后的表面电化学活性为 73%,而 Pt 掺杂碳纤维只有 8%。表明半导体氧化物代替碳材料燃料电池,可改善耐腐蚀性,并促进电催化性能。

Lee 等^[21]制备 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米纤维后机械研磨形成 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米棒,测试其光催化降解性能。铒掺杂(0~1.0mol%)浓度对 TiO_2 的光催化活性有显著影响,当 Er^{3+} 掺杂从 0 增大到 0.7mol% 时,光引发电子空穴对的分离最有效,甲基蓝降解 50%,降解动力学常数从 $1.0 \times 10^{-3} / \text{min}$ 增大到 $5.1 \times 10^{-3} / \text{min}$ 。紫外光照射下 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 催化剂对甲基蓝的降解比纯 TiO_2 更有效,可能是由于 Er^{3+} 的 4f 电子的过渡和由铒离子掺杂使 TiO_2 的光吸收边红移。

Pongsorrarath 等^[22]通过静电纺丝和共沉淀法制备可回收 CoFe_2O_4 纳米颗粒掺杂 TiO_2 纳米纤维,含有 12.5% CoFe_2O_4 的纳米纤维光催化性能最好,钴和铁离子作为电子捕捉位点,降低电子-空穴重组率,提高光催化性能,随 CoFe_2O_4 增加,光致发光强度降低,两相的异质界面增大。当纳米纤维悬浮在溶液中或分散在干燥表面时,纳米纤维可以用磁体回收,纳米纤维中铁磁的加入提高光催化性能,降低成本。

Ruggieri 等^[23]通过静电纺丝技术制备 N 掺杂 TiO_2 纳米纤维,并制成 NO_2 传感器。在 150℃的操作温度和 NO_2 检测限下降到 1ppm 时显示出最好的传感器灵敏度($S=R_G/R_A=1.75$),吸附和脱附的响应时间分别低至 5 和 12s。N 掺杂在 N:Ti 原子比为 1:1 时可降低 TiO_2 的固有电阻,从而提高电响应的信噪比。

2.3 半导体复合

Kment 等^[24]通过静电纺丝制备碳纳米纤维,随后通过空心阴极低温等离子体沉积锐钛矿 TiO_2 /纤维锌矿 ZnO 层,得到异质结构碳纳米纤维/ TiO_2 /ZnO 薄膜。等离子体环境中产生高度活跃的锌离子和 TiO_2 层之间反应形成各种 $\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 相的混合物。 TiO_2 层的光电流值最高,而 ZnO 膜的光电化学活性最低。可用于活性光催化剂、微电子和光伏器件等。

Pei 等^[25]通过无针头转鼓静电纺丝技术制备了具有大表面积的 TiO_2 /ZnO 纳米纤维,煅烧温度为 500℃时,纳米纤维直径分布在 80~100nm,Zn 离子的加入使复合材料吸收光谱扩展到可见光区,带隙能量降低为 2.87eV,降低了电子-空穴的再结合率,提高可见光的利用率,增强对染料罗丹明 B 的光催化降解活性。

Barakat 等^[26]通过静电纺丝制备了 Fe_2O_3 /ZnO 掺杂的 TiO_2 纳米纤维,结果表明,当在 TiO_2 纳米纤维中加入 5% Fe_2O_3 和 5% ZnO 时,带隙能量减小为 1.89eV。然而,观察到纳米纤维含有 5% ZnO 和 6% Fe_2O_3 时在可见光照射下作为光催化剂水分解制氢的性能最佳(带隙能量为 2.25eV),产氢速率是 0.12mL/(min·mg_{cat})。其中,铁含量对复合材料带隙能量的降低有显著影响,而锌几乎没有影响,但三者结合的光催化剂的光催化性能最好。

2.4 表面光敏化

Liu 等^[27]结合静电纺丝和原位聚合合法制备了 PANi 涂覆 TiO_2 /SiO₂ 纳米纤维膜。SEM 图像(见图 3)显示,PANi 聚合时间为 1h 时,聚苯胺纳米颗粒密集均匀涂敷在 TiO_2 /SiO₂ 纳米纤维表面。由于 PANi 和 TiO_2 的协同效应,在可见光照射下纳米纤维膜表现出光催化降解活性增强。重复利用五次后,膜对甲基橙的降解率从 87%降到 70%,说明其对染料的降解稳定而有效。纳米纤维膜易于从处理水中分离,在光催化和水体修复领域具有潜在的应用。

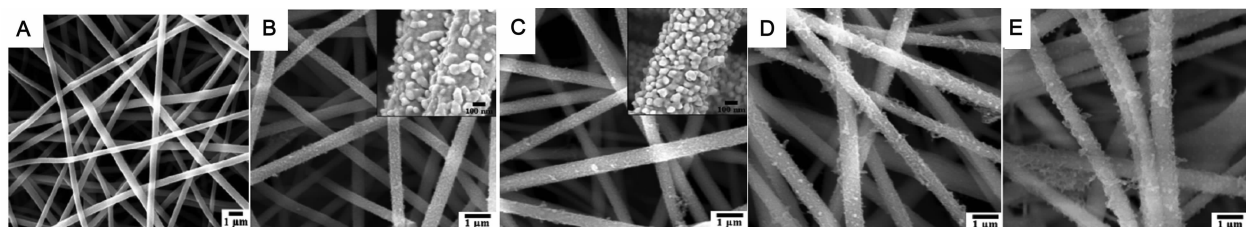


图3 不同反应时间的 PANi 纳米颗粒涂覆 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维膜的 SEM 照片

(A) 0, (B) 0.5, (C) 1, (D) 2, (E) 4 h

Figure 3 SEM images of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanofiber membranes coated with PANi nanoparticles with different reaction time

(A) 0, (B) 0.5, (C) 1, (D) 2 and (E) 4 h

Li 等^[28]通过静电纺丝制备 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米纤维,然后以 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米纤维中 Mn_3O_4 作为氧化剂氧化聚合苯胺形成 PANi/ TiO_2 复合纳米纤维,用于气体传感器,研究了室温下对氨气的检测特性。结果表明,复合纳米纤维传感器可以检测低至 25ppb 的氨气,传感灵敏度强烈依赖于 PANi: TiO_2 比。PANi 和 TiO_2 纳米颗粒的杂乱分布和两组间良好的接触界面使 PANi/ TiO_2 复合纳米纤维传感器灵敏度提高。灵敏度随 Ti 含量的增大先升高后下降,当纳米纤维中 Mn:Ti 元素比为 3:1 时,传感器灵敏度最好,具有良好的可逆性。

Pant 等^[29]通过静电纺丝制备了 CdS- TiO_2 掺杂的碳纳米纤维,作为光催化剂在可见光辐射下诱导氨硼烷的有效水解脱氢。结果显示,与 TiO_2 纳米纤维(34%的氢气产率), TiO_2/C 纳米纤维(40%的氢产率),及 CdS/C 纳米纤维(55%的氢气产率)相比,CdS- TiO_2/C 纳米纤维具有较高的催化活性,氢气产率为 95%,CdS 纳米颗粒的加入使复合材料表现出良好的电子传输性能、更好的分散性、高比表面积及吸附性能等,促使光催化效率得到提高。

Yang 等^[30]通过静电纺丝合成 TiO_2 微球,改进光散射,提高转换效率。用微波辅助化学浴沉积技术制备 CdS 敏化 TiO_2 电极,作为 CdS 量子点敏化太阳能电池的散射层,研究其光伏性能。结果表明,在太阳光照射下 TiO_2 微球散射层达到了 1.49% 的高功率转换效率,相比无散射层的(1.16%)增加了 28.4%。相比 P25/CdS 电极电池,P25/ TiO_2 微球/CdS 电极电池的短路电流密度,开路电势和转换效率显著提高,分别从 6.13mA/cm²、0.46V 和 1.16% 增大到 7.57mA/cm²、0.49V 和 1.49%,入射光子电流转换效率在 450nm 处最大,为 47%。

2.5 其它改性方法

Park 等^[31]通过常压氧等离子体(OAP)处理聚己内酯(PCL)/ TiO_2 纳米纤维提高其光催化活性。随 TiO_2 含量增加,OAP 使部分聚合物被蚀刻,复合膜拉伸强度增大,纳米纤维的表面粗糙度和光催化效率提高,导致亲水性提高,当 TiO_2 含量超过 3% 时,由于 TiO_2 显著团聚及聚合物被刻蚀导致了机械性能下降。在紫外光照射时,OAP-PCL/ TiO_2 膜对有机污染物的光催化效率比未处理的纳米纤维高很多。表明 PCL/ TiO_2 膜在水净化方面具有很大的潜力,氧等离子体处理可加速膜的净化率。

Wang 等^[32]通过乙二醇辅助沉积聚聚乙烯亚胺(PEI)修饰多孔 TiO_2 纳米纤维,制成传感器检测甲醛含量。涂覆有 PEI 的多孔 TiO_2 纳米纤维作为高灵敏传感器接口,提供甲醛蒸气在曝光期间重量变化的输出信号,制备的甲醛选择性传感器在室温下对甲醛快速响应且检出限低至 1ppb,这是由于多孔 TiO_2 纳米纤维的高比表面积和甲醛分子与 PEI 的伯胺基团之间有效的亲核加成反应。其可用于具有超快响应速度的实时监控气体传感器和化学分析。

Cui 等^[33]通过自由基聚合制备 PMMA 接枝 TiO_2 纳米颗粒并制成 PVDF/PMMA-g- TiO_2 复合纳米纤维膜,用于锂离子电池纤维状聚合物电极。在 20℃ 时,PMMA-g- TiO_2 掺入纳米纤维膜中抑制 PVDF 在凝固过程中的结晶,结晶度由 40.54% 降到 35.03%,使聚合物电极的离子导电性从 2.51×10^{-3} 提高到 2.95×10^{-3} S/cm,纳米纤维膜对液体电解质具有高电解质吸收、高电解质保持率和电化学稳定性。

Cao 等^[34]制备了具有良好催化性能的芯/核结构 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维,这不仅是由于异质接面的形成产生空穴-电子对的有效分离,而且较大的表面积和表面硅烷醇基有利于对氧的吸附提供更大容量,以产生更多的羟基自由基。具有 37nm 壳层厚度的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维对亚甲基蓝的降解性能最佳。

Hieu 等^[35]将羧基化多壁碳纳米管(MWCNT)/ TiO_2 纳米纤维用于 DSSCs 电极。含 5% MWCNT 时 DSSCs 电极的功率转换效率为 3.39%,开路电压为 0.69V,短路电流密度为 7.56mA/cm²,填充因子为 65%,MWCNT 的存在有利于 TiO_2 网络中光生电子的快速转移,抑制电子-空穴重组,但较高的 MWCNT 加载量导致 DSSCs 较低的功率转换效率。

Wu 等^[36]将 Si/C/ TiO_2 复合纳米纤维作为锂离子电池的阳极材料。当放电电流为 0.1C 时, TiO_2 纳米纤维只表现出 83mAh/g 的比电容,而 Si/C/ TiO_2 复合纳米纤维的比电容高得多,当 Si—C 的质量比为 0.217 时,比电容高达 720mAh/g,循环使用 55 个周期后可维持 94%。

3 结论与展望

二氧化钛纳米纤维作为光催化剂已受到广泛的关注和研究,具有无毒、价廉、光催化活性以及电化学稳定性等优异性能,在水净化、太阳能电池、传感器等领域都有广泛的应用。本文重点介绍了不同类型 TiO_2 纳米纤维的制备以及贵金属沉积、离子掺杂、半导体复合和表面光敏化等方法对 TiO_2 纳米纤维的改性。然而,不同方法对 TiO_2 纳米纤维光催化性能的改善机制及光催化机理还有待研究。

参考文献:

- [1] Suphankij S, Mekprasart W, Pecharapa W. Energy Procedia, 2013, 34: 751~756.
- [2] Krysova H, Trckova B J, Prochazka J, Zukal A, Maixner J, Kavan L. Catal Today, 2014, 230: 234~239.
- [3] Chun H H, Lee J Y, Jo W K. Solid State Sci, 2013, 25: 103~109.
- [4] Su C Y, Shao C L, Liu Y C. J Colloid Interface Sci, 2011, 359: 220~227.
- [5] Im J S, Kim M I, Lee Y S. Mater Lett, 2008, 62: 3652~3655.
- [6] Holt E D, Waldmann N S, Paz Y. J Photochem Photobiol A: Chem, 2013, 257: 26~33.
- [7] Neppalli R, Causin V, Benetti E M, Ray S S, Esposito A, Wanjale S, Birajdar M, Saiter J M, Marigo A. Eur Poly J, 2014, 50: 78~86.
- [8] Kang S J, Tijing L D, Hwang B S, Jiang Z, Kim H Y, Kim C S. Ceram Int, 2013, 39: 7143~7148.
- [9] Neubert S, Pliszka D, Thavasi V, Wintermantel E, Ramakrishna S. Mater Sci Eng B, 2011, 176: 640~646.
- [10] Wang Q Q, Wang X, Li X J, Cai Y B, Wei Q F. Appl Surf Sci, 2011, 258: 98~102.
- [11] Gupta K K, Mishra P K, Srivastava P, Gangwar M, Nath G, Maiti P. Appl Surf Sci, 2013, 264: 375~382.
- [12] Yang X J, Teng D H, Liu B X, Yu Y H, Yang X P. Electrochem Commun, 2011, 13: 1098~1101.
- [13] Hieu N T, Baik S J, Jun Y, Lee M, Chung O H, Park J S. Electrochim Acta, 2014, 142: 144~151.
- [14] Reddy M V, Jose R, Teng T H, Chowdari B V R, Ramakrishna S. Electrochim Acta, 2010, 55: 3109~3117.
- [15] Batool S S, Imran Z, Rafiq M A, Hasan M M, Willander M. Ceram Int, 2013, 39: 1775~1783.
- [16] Lee J K, Lee Y I, Song H, Jang D H, Choa Y H. Curr Appl Phys, 2011, 11: S210~S214.
- [17] Chang G Q, Zheng X, Chen R Y, Chen X, Chen L Q, Chen Z. Acta Phys Chim Sin, 2008, 24(10): 1790~1796.
- [18] Srisitthiratkul C, Pongsorarith V, Intasanta N. Appl Surf Sci, 2011, 257: 8850~8856.
- [19] Viswanathamurthi P, Bhattarai N, Kim C K, Kim H Y, Lee D R. Inorg Chem Commun, 2004, 7: 679~682.
- [20] Savych I, Arbigny J B, Subianto S, Cavaliere S, Jones D J, Rozière J. J Power Sources, 2014, 257: 147~155.
- [21] Lee D Y, Lee M H, Cho N I. Curr Appl Phys, 2012, 12: 1229~1233.
- [22] Pongsorarith V, Srisitthiratkul C, Laohhasurayotin K, Intasanta N. Mater Lett, 2012, 67: 1~4.
- [23] Ruggieri F, Camillo D D, Lozzi L, Santucci S, Marcellis A D, Ferri G, Giancaterini L, Cantalini C. Sens Actuators B, 2013, 179: 107~113.
- [24] Kment S, Hubicka Z, Kmentova H, Kluson P, Krysa J, Gregora I, Morozova M, Cada M, Petras D, Dytrych P, Slater M, Jastrabik L. Catal Today, 2011, 161: 8~14.
- [25] Pei C C, Leung W W F. Sep Purif Technol, 2013, 114: 108~116.

[26] Barakat N A M, Taha A, Motlak M, Nassar M M, Mahmoud M S, Al-Deyabd S S, El-Newehy M, Kim H Y. Appl Catal A: Gen, 2014, 481: 19~26.

[27] Liu Z Y, Miao Y E, Liu M K, Ding Q W, Tjiu W W, Cui X L, Liu T X. J Colloid Interface Sci, 2014, 424: 49~55.

[28] Li Y H, Gong J, He G H, Deng Y L. Mater Chem Phys, 2011, 129: 477~482.

[29] Pant B, Pant H R, Park M, Liu Y, Choi J W, Barakat N A M, Kim H Y. Catal Commun, 2014 50: 63~68.

[30] Yang J, Pan L K, Zhu G, Liu X J, Sun H C, Sun Z. J Electroanal Chem, 2012, 677~680: 101~104.

[31] Park S Y, Lee H U, Ahn K, Kim J P, Jin J S, Lee J, Jeong S Y, Cho C R. Thin Solid Films, 2011, 519: 6899~6902.

[32] Wang X F, Cui F H, Lin J Y, Ding B, Yu J Y, Al-Deyab S S. Sens Actuators B, 2012, 171~172: 658~665.

[33] Cui W W, Tang D Y, Gong Z L. J Power Sources, 2013, 223: 206~213.

[34] Cao H B, Du P F, Song L X, Xiong J, Yang J J, Xing T H, Liu X, Wu R R, Wang M C, Shao X L. Mater Res Bull, 2013, 48: 4673~4678.

[35] Hieu N T, Baik S J, Chung O H, Park J S. Synth Met, 2014, 193: 125~131.

[36] Wu Q L, Tran T, Lu W Q, Wu J. J Power Sources, 2014, 258: 39~45.

Advances in Titanium Dioxide Composites Nanofibers Prepared by Electrospinning

GUO Jie¹, XU Yi¹, CAI Zhi-jiang^{1,2 *}

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2. Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract:Preparation of polymer/TiO₂ composite nanofibers using nano-titanium dioxide as photocatalyst has wide application in the fields of wastewater treatment, photovoltaic cells, sensors and lithium-ion batteries. This paper introduces the development of TiO₂ nanofibers preparation by electrospinning in recent years at home and abroad, focusing on the preparation of TiO₂ nanofibers with different types and the modification of TiO₂ nanofibers by the methods of noble metals deposited, ion doped, semiconductor composite and surface sensitization. The potential applications and prospect of TiO₂ nanofibers have also been described.

Key words:Electrospinning; Titanium dioxide; Nanofibers; Photocatalytic