

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20151223.001

高活性光催化剂纳米 Ag-碳纳米管-混晶 TiO₂
复合纤维的可控制备

王翠娥*, 刘新华, 万鹏, 张广知

(安徽工程大学 纺织服装学院, 芜湖 241000)

摘 要: 为解决 TiO₂ 对太阳能有效利用率低、光生电子与空穴再复合率高、光催化活性低且难回收等应用难题, 利用静电纺丝技术成功地制备了纳米 Ag-碳纳米管(CNT)-混晶 TiO₂ 复合纤维, 并采用 SEM、XRD、EDS 及 Raman 等表征方法详细分析了材料的微观结构与组分, 研究了纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维对亚甲基蓝的光催化活性。结果表明: 锐钛矿与金红石相 TiO₂ 混晶不仅可降低材料的禁带宽度, 还能减缓光生电子与空穴的复合淬灭; 纳米 Ag 颗粒的局域表面等离子共振可增强 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的光吸收, CNT 能促进光生电子与空穴的有效分离; 纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维对亚甲基蓝的首次降解率可达 97.5%, 且 5 次催化循环后对亚甲基蓝的降解率仍保持在 90.0% 以上。所得结论表明静电纺丝制备的新型纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维是一种高活性的光催化剂, 且容易回收, 具有光降解亚甲基蓝的应用前景。

关键词: 静电纺丝; TiO₂; Ag; 碳纳米管; 光催化活性

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)10-2304-08

近年来, 纳米 TiO₂ 因具备良好的光学性能而受到青睐, 在紫外光照射下可将有机染料分解^[1]。研究表明粒径小的 TiO₂ 纳米材料光催化活性较好^[2], 然而在实际应用中, 细微颗粒难以回收重复利用且容易团聚。近年来, TiO₂ 纳米纤维因具有比表面积大、吸收光线能力强、表面活性高以及易于过滤回收等优点备受推崇, 被认为是最具潜力的光催化材料之一。

然而 TiO₂ 禁带宽度(E_g)过大($E_g \approx 3.2$ eV), 对光的利用效率低^[3]; 同时, 光生电子与空穴极易在纤维表面快速复合, 光生载流子的量子化效率低, 从而限制了其在光催化领域的应用。因此, 改进 TiO₂ 材料, 提高其对光的敏感性以及光催化效率成为光催化领域重要的课题。研究人员发现锐钛矿和金红石相 TiO₂ 混晶不仅可有效降低禁带宽度, 还可减缓光生电子-空穴的重合^[4]。此外, 研究者们还在 TiO₂ 材料中修饰其他物质对其改性, 比如在 TiO₂ 材料表面沉积贵金属纳米颗粒^[5]、掺入有机染料敏化 TiO₂ 材料^[6], 掺入聚合物^[7]、半导

体^[8]、石墨烯^[9-10]、各种离子^[11] 以及对 TiO₂ 材料表面进行还原处理等, 发现修饰物质可作为光生电子或空穴的捕获阱, 可有效降低催化过程中电子和空穴对的复合几率, 并且还能降低 TiO₂ 的禁带宽度, 增强 TiO₂ 对光的吸收。关于 TiO₂ 中修饰离子的研究很多, 如修饰阴离子 N、S、Cl 等^[12-16] 和金属阳离子, 又以金属离子的修饰最为普遍, 例如 Cr、V、Fe、Mn、Cu、Co、Ni 及其氧化物等^[17-20]。其中, TiO₂ 与贵金属的复合纳米材料因其独特的性质而备受青睐, 贵金属纳米颗粒在入射光的照射下其自由电子会发生振荡, 电子因振荡偏离核, 核与电子之间的库伦吸引力会导致自由电子的集体振荡, 形成局域表面等离子共振(Surface Plasmon Resonance, SPR), 并引起强烈的光学吸收, 因此可显著提高材料对光的吸收及光生电子的数量。相比于昂贵的 Pt、Pd、Rh 和 Au, Ag 修饰的 TiO₂ 纳米纤维光催化材料更具应用前景^[21-22]。在许多半导体表面沉积纳米 Ag 颗粒可有效提高材料的光催化活性。此外, 为了延缓甚至阻止光生电子和空穴迅速

收稿日期: 2015-10-21; 录用日期: 2015-12-13; 网络出版时间: 2015-12-23 10:20
网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151223.1020.002.html
基金项目: 国家自然科学基金(21302001); 安徽工程大学启动基金(S031304001); 安徽工程大学科学研究预研项目(Zryy1313)
通讯作者: 王翠娥, 博士, 讲师, 研究方向为纳米纤维的结构与性能。 E-mail: cuiewang@126.com

引用格式: 王翠娥, 刘新华, 万鹏, 等. 高活性光催化剂纳米 Ag-碳纳米管-混晶 TiO₂ 复合纤维的可控制备[J]. 复合材料学报, 2016, 33(10): 2304-2311. WANG C E, LIU X H, WAN P, et al. Toward a high-activity photocatalyst via controllable synthesis of nano Ag-carbon nanotube-mixed crystal TiO₂ composite fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(10): 2304-2311 (in Chinese).

重合,研究人员还将碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)沉积到 TiO₂ 表面,因 CNT 独特的多层 CNT 结构具有优异的导电性能,产生的光生电子可迅速通过 CNT 导出。

近来,Ag-TiO₂ 和 CNT-TiO₂ 纳米复合材料作为光催化剂的研究层出不穷,然而,关于纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纳米材料却鲜有报道。此外,沉积的纳米 Ag 颗粒或者 CNT 容易从材料表面脱落,且难以进入材料内部。静电纺丝技术在复合纳米纤维的合成方面与传统方法相比具有很大的优势,可制备均匀稳定的复合材料^[23-24]。

笔者首先结合静电纺丝技术将具有 SPR 效应的纳米 Ag 颗粒和具有优异导电性质的 CNT 同时修饰在 TiO₂ 材料中,可控制备不同形貌的纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维,随后,以亚甲基蓝的降解为典型实例,重点考查 CNT 含量对混晶 TiO₂ 复合纤维光催化效果的影响,以期拓展 TiO₂ 光催化剂在实际中的应用奠定良好的基础。

1 实验材料及方法

1.1 试剂

采用的试剂有:钛酸四正丁酯(C₁₆H₃₆O₇Ti)、聚乙烯基吡咯烷酮(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP)和硝酸银溶液(AgNO₃),购自百灵威公司;无水乙醇、亚甲基蓝和冰醋酸,分析纯。

1.2 TiO₂ 纳米纤维的制备

先将 0.6 mL 钛酸四丁酯加入到 0.6 mL 冰醋酸中,搅拌至溶解;再将一定量的 PVP 乙醇溶液逐滴加入到上述溶液中,搅拌 6 h 后静置,至气泡完全消失,得到棕黄色、透明且均一的前驱体溶液。

首先,将配制好的前驱体溶液移入注射器中,设置进样速度为 0.4 mL·h⁻¹;然后,调节纺丝距离,针头接入正极,铝箔接入负极,调节电压,在铝箔上收集到一层白色纤维毡;接着,将纤维毡在 60 ℃干燥 1 h;随后,将纤维毡置于马弗炉中,设置升温速率为 1 ℃/min,升温至 500 ℃并保持 2 h,得白色粉末(高压直流电源为 DW-P503-1A0D 型,天津东文高压电源有限公司;双道注射泵为 JZB-1800D 型,长沙健源医序科技有限公司)。

1.3 纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的制备

首先,将 40 mg CNT 溶于 40 mL 混合浓硝酸/浓硫酸(体积比为 1:3)溶液中,混合均匀后于室温

下超声处理 60 min;然后,缓慢加入蒸馏水稀释,以 8 000 r/s 的速率离心烘干。

分别称取一定量(2.2、4.4、6.6、8.8 mg)的 CNT 和 36 mg 固体硝酸银加入到 6 mL 无水乙醇中,磁力搅拌使其分散,得溶液 1;将 0.6 mL 钛酸四丁酯溶于 0.6 mL 冰醋酸中,磁力搅拌 1 h 得溶液 2。首先,将溶液 1 逐滴加入到溶液 2 中;然后,加入 PVP 并于室温下搅拌 6 h,待气泡完全消失后,得到静电纺丝前驱体溶液;接着,将配制好的前驱体溶液移入注射器中,设置进样速度为 0.4 mL·h⁻¹,纺丝间距为 15 cm,针头接入正极,铝箔接入负极,调节电压为 16 kV,在铝箔上收集到一层白色的复合纳米纤维毡;随后,将复合纳米纤维毡在 60 ℃干燥 1 h;最后,将纤维毡置于马弗炉中,设置升温速率为 1 ℃/min,升温至 500 ℃保持 2 h,得灰白色粉末。

1.4 表征仪器

采用的表征仪器有:JSM-7500F 型 SEM,日本电子株式会社;XW 系列 X-ray 衍射仪,德国布鲁克公司;JASCO 激光拉曼光谱,日本分光株式会社。

1.5 光催化实验

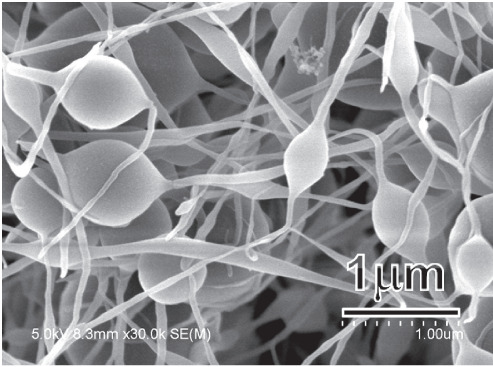
首先,配制浓度为 5 mg/L 的亚甲基蓝水溶液;然后,分别称取 20 mg 纳米纤维加入到 20 mL 亚甲基蓝溶液中,避光搅拌 15 min 后放入 XPA 系列光催化反应仪中进行光催化反应,灯源为功率 300 W 的汞灯(波长为 365 nm),每隔 30 min 取样,离心并取上层清液测其吸光度。

2 结果与讨论

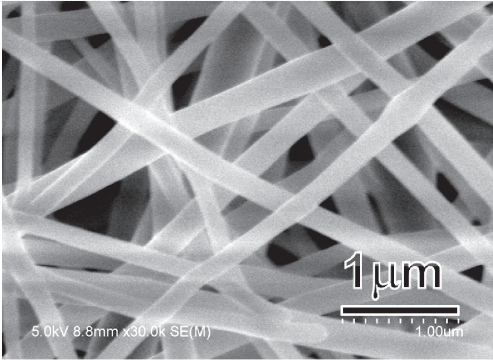
2.1 静电纺丝参数对形貌的微观调控

固定纺丝距离为 15 cm、纺丝速度为 0.4 mL·h⁻¹,不同静电纺丝电压时 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 SEM 照片如图 1 所示。可知,电场力使前驱液带上同种电荷,静电排斥力克服溶液黏滞力,分叉成为纤维,如图 1(b)所示;当电场力不足时,静电排斥力不足以克服溶液黏滞力,纤维无法牵伸,则会生成大量的珠状结构,如图 1(a)所示;静电纺丝电压达到 18 kV 时,反而没有纤维生成,如图 1(c)所示,这可能是由于电场力过大,没有 Taylor 锥形成。

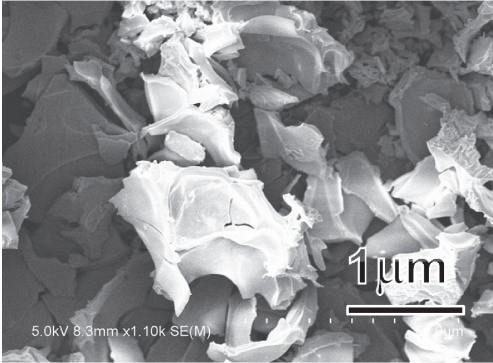
固定进样速度为 0.4 mL·h⁻¹,纺丝间距和静电纺丝电压分别控制在 15 cm 和 16 kV,不同 PVP



(a) Electrospinning voltage is 14 kV



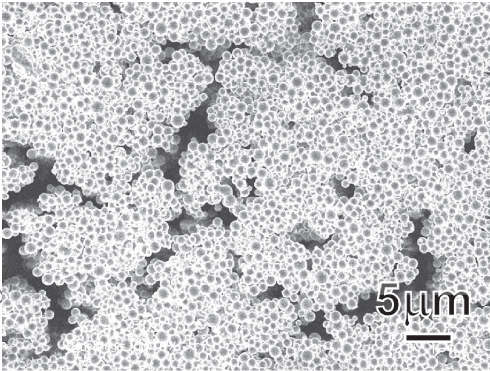
(b) Electrospinning voltage is 16 kV



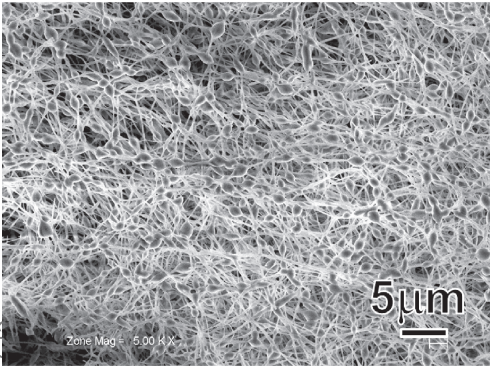
(c) Electrospinning voltage is 18 kV

图 1 不同静电纺丝电压时 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 SEM 照片

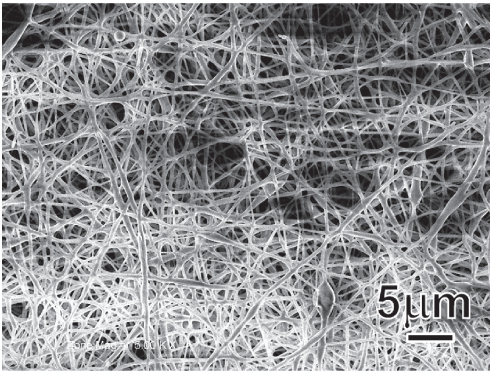
Fig. 1 SEM photographs of 9wt% nano Ag-5wt% CNT-mixed crystal TiO₂ composite fibers under different electrospinning voltages



(a) PVP content is 3.0 g



(b) PVP content is 3.5 g



(c) PVP content is 4.0 g

图 2 不同 PVP 含量时 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of 9wt% nano Ag-5wt% CNT-mixed crystal TiO₂ composite fibers with different PVP contents

含量时 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 SEM 照片如图 2 所示。可以看出, PVP 含量为 3.0 g 时, 黏度过低, 无法形成稳定的 taylor 锥, 因而没有纤维生成, 如图 2(a) 所示; 黏度稍高时, 有纤维产生, 并伴有珠状结构, 如图 2(b) 所示; 当 PVP 含量升至 4.0 g 时, 黏度适宜, 纺丝液牵伸形成纤维结构, 如图 2(c) 所示。

由此可知, 最佳成丝条件为静电纺丝电压取 16 kV、PVP 含量取 4.0 g。

2.2 煅烧前后的形貌

图 3 为煅烧前后 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 SEM 照片。可见, 修饰对纳米纤维的形态几乎无影响, 纤维直径基本保持不变, 直径都在 200 nm 左右, 如图 3(c) 所示; 而煅烧前后纤维的形貌略有变化, 从图 3(d) 中可以看出, 纤维焙烧后直径变小, 由于煅烧后 PVP 的逃逸和 TiO₂ 的结晶, 纤维的平均直径从约 200 nm 降低至约

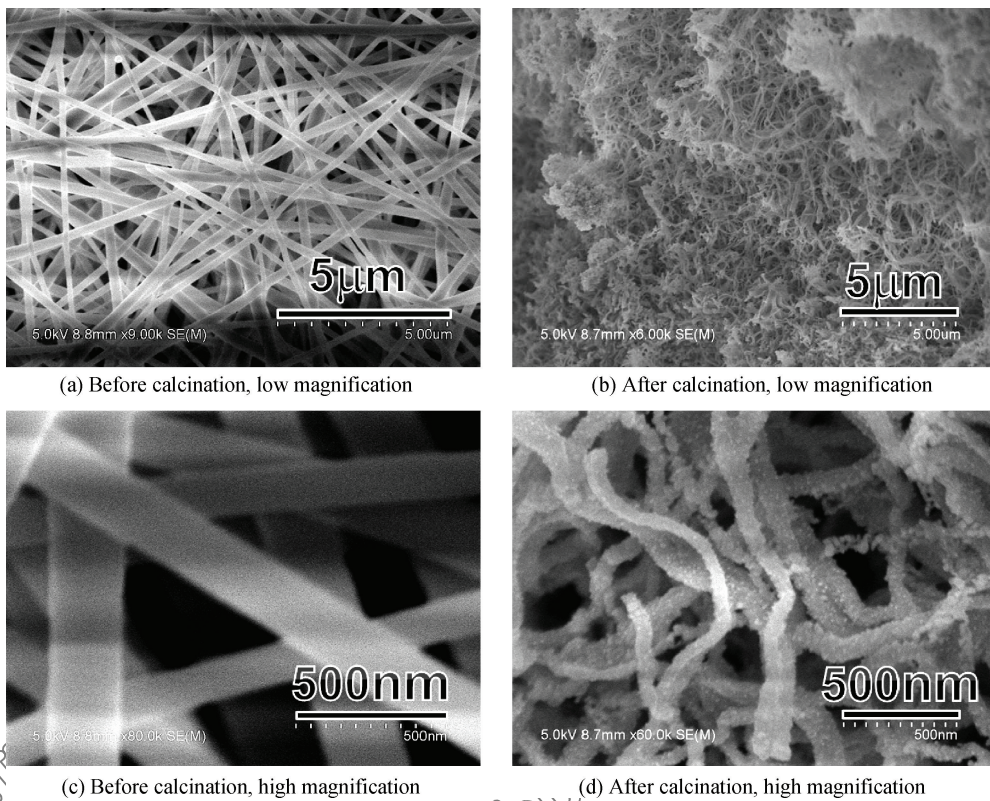


图 3 煅烧前后 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT 混晶 TiO₂ 复合纤维的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of 9wt% nano Ag-5wt% CNT-mixed crystal TiO₂ composite fibers before and after calcination

100 nm，图 3(d) 中较粗的纤维则是较细纤维的团聚。另外，从图 3(d) 中可以明显地看到纳米 Ag 颗粒和 CNT 镶嵌在纳米纤维材料上，直径在十几纳米左右。

2.3 成分分析

图 4(a) 为煅烧后 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 XRD 谱图。参照锐钛矿型 TiO₂ (84-1286)、金红石型 TiO₂ (88-1175) 以及 Ag (87-0720) 的 JCPDS 卡片可以看出，在空气中于 500 °C 焙烧 2 h 后，在 $2\theta = 25.32^\circ$ 处的强峰为锐钛矿型 TiO₂ (101) 晶面的衍射峰， $2\theta = 37.84^\circ$ ， 48.07° ， 53.95° ， 55.11° ， 62.75° 处的 5 个特征衍射峰分别为 (004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面的衍射峰。除了锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰外，在 $2\theta = 27.91^\circ$ ， 36.43° ， 41.72° ， 55.12° 处还分别出现金红石型 TiO₂ 的 (110)、(101)、(111) 和 (211) 4 个晶面的特征衍射峰。此外， $2\theta = 38.20^\circ$ ， 44.40° 处分别对应 Ag (111) 和 (200) 晶面的特征衍射峰，而对应于 Ag (111) 晶面的衍射峰刚好与锐钛矿型 TiO₂ 的 $2\theta = 37.84^\circ$ 的特征衍射峰叠加在一起。由于复合材料中 CNT 的含量偏低 (低于 6wt%)，且

在复合材料制备过程中 CNT 经过酸处理后结晶性变差，所以 XRD 谱图中并没有出现 CNT 的衍射峰。

EDS 通常可用于定性分析样品组分。图 4(b) 为煅烧后 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 EDS。可见，复合纤维含有 C、O、Ag 和 Ti 元素，其中 C 元素含量约为 5wt%。

图 4(c) 为煅烧后 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 Raman 谱图。可知，样品有 6 个特征峰，其中位置为 395 、 515 、 635 cm^{-1} 的峰分别为锐钛矿型 TiO₂ 的 B_{1g}、A_{1g} 和 E_g 特征峰， 445 cm^{-1} 处为金红石型 TiO₂ 的 E_g 特征峰，而 $1\,330\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,615\text{ cm}^{-1}$ 分别对应 CNT Raman 谱图的 D 峰和 G 峰。以上分析表明在 500 °C 煅烧 2 h 后，成功获得了纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ (锐钛矿+金红石) 新型复合纳米纤维。

2.4 光催化活性

图 5 为不同 CNT 含量的 9wt% 纳米 Ag-混晶 TiO₂ 复合纤维降解亚甲基蓝的可见光谱。可见，CNT 含量为 5wt% 时，复合纳米纤维对亚甲基蓝的光催化降解率最高，达到 97.5%，CNT 含量为

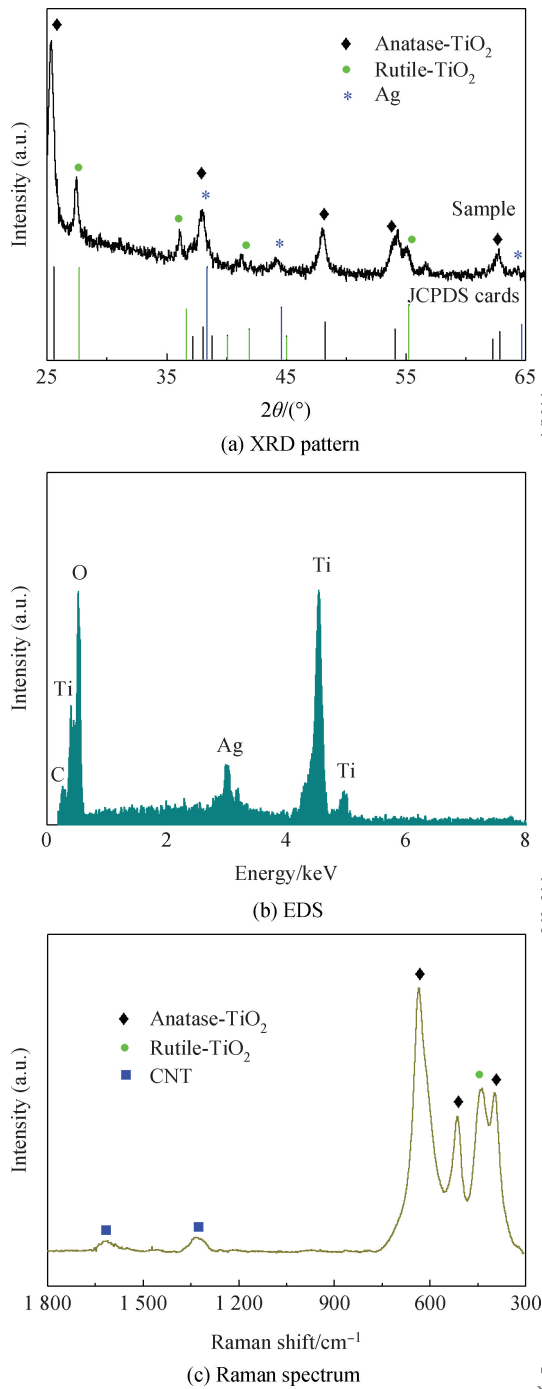


图 4 煅烧后 9wt%纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的 XRD 谱图、EDS 和 Raman 谱图

Fig. 4 XRD pattern, EDS and Raman spectrum of 9wt% nano Ag-5wt% CNT-mixed crystal TiO₂ composite fiber after calcination

3wt%和 4wt%的复合纳米纤维对亚甲基蓝的光催化降解率分别为 77.0%和 89.0%，而 CNT 含量为 9wt%的复合纤维对亚甲基蓝的光催化降解率反而下降到 48.0%。

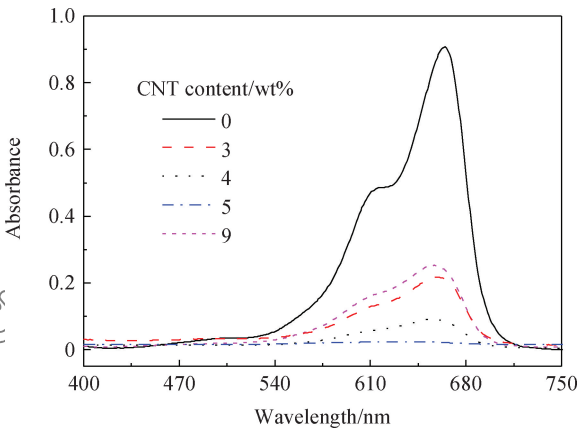


图 5 不同 CNT 含量的 9wt%纳米 Ag-混晶 TiO₂ 复合纤维降解亚甲基蓝的可见光谱

Fig. 5 Visible spectra of methylene blues degraded by 9wt% nano Ag-mixed crystal TiO₂ composite fibers with different CNT contents

图 6 为不同催化条件下降解亚甲基蓝的可见光谱。可以看出，9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的催化活性最高，Ag-TiO₂ 纳米纤维对亚甲基蓝的光催化降解率为 86.0%，而未修饰的 TiO₂ 纳米纤维对亚甲基蓝的光催化降解率仅为 60.0%；这表明在 Ag-TiO₂ 纳米纤维中复合纳米 Ag 颗粒和适量的 CNT 可以显著提高其光催化活性，其原因可能是 TiO₂ 和纳米 Ag 颗粒接触形成异质结，电子从高费米能级移向低费米能级，形成肖特基势垒，分离了光生电子和空穴，且纳米 Ag 颗粒的 SPR 效应促进了材料对光的吸收。修饰适量的 CNT 后，在紫外光激发下，光生载流子累积在 TiO₂ 的低能导带或 CNT 上，由于 CNT 优异的导电能力，光生载流子被迅速转移至表面，表面吸

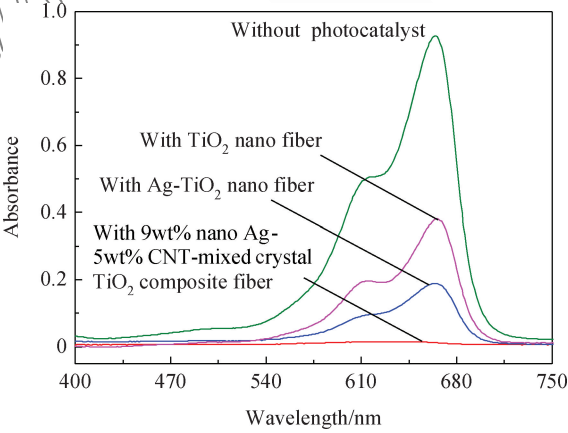


图 6 不同催化条件下降解亚甲基蓝的可见光谱

Fig. 6 Visible spectra of methylene blues degraded under different catalytic conditions

附的氧或 TiO₂ 价带的空穴生成氧负离子, 最后得到 ·OH, 使得材料的光催化活性显著增强。过多的 CNT 会捕获 TiO₂ 纤维表面的空穴, 使光生载流子密度下降, 且纤维表面过多的 CNT 会吸收紫外光, 导致复合纤维的光催化活性降低。

图 7 为不同催化时间时 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维降解亚甲基蓝的可见光谱。可见, 随着催化时间的延长, 亚甲基蓝的吸光度逐渐下降, 60 min 后降解率可达 97.5%。此外, 在相同时间内无光照的条件下, 亚甲基蓝的吸光度无明显变化, 表明纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维对亚甲基蓝的暗吸附可以忽略不计。

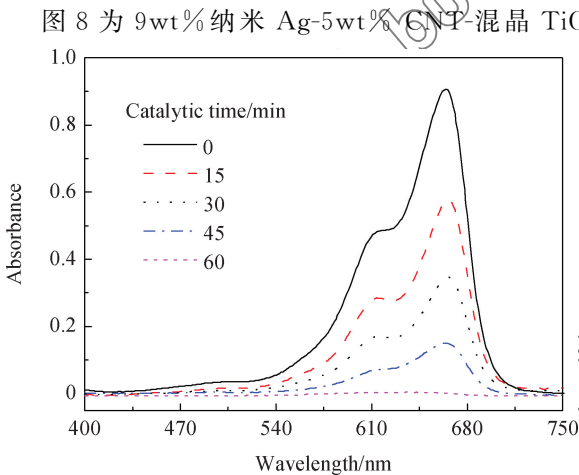


图 7 不同催化时间时 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维降解亚甲基蓝的可见光谱

Fig. 7 Visible spectra of methylene blues degraded by 9wt% nano Ag-5wt% CNT-mixed crystal TiO₂ composite fibers for different catalytic time

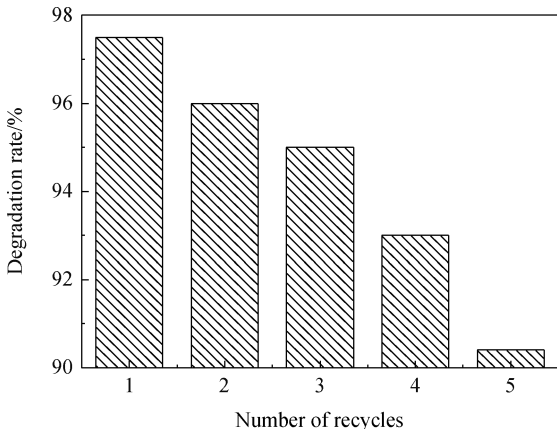


图 8 9wt% 纳米 Ag-5wt% CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维降解亚甲基蓝的循环光催化活性

Fig. 8 Cyclic photocatalytic activities of 9wt% nano Ag-5wt% CNT-mixed crystal TiO₂ composite fibers for degradation of methylene blue

复合纤维降解亚甲基蓝的循环光催化活性。可以看出, 5 次循环中亚甲基蓝的降解率均稳定在 90.0% 以上, 表明该复合纤维催化剂具有良好的重复使用性和稳定性, 这归因于该材料不易团聚。纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维显示了良好的应用前景。

3 结 论

(1) 以钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)为钛源, 利用静电纺丝技术将纳米 Ag 颗粒和碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)纺入 TiO₂ 纤维中, 成功构筑了稳定、均一的新型纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维。

(2) 纳米 Ag 颗粒与 CNT 的协同作用显著提高了 TiO₂ 的光催化能力, 其中纳米 Ag 颗粒的局域表面等离子共振增强了光吸收, 而适量的 CNT 能迅速将光生电子传递到纤维表面, 促进其与空穴的分离。纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维对亚甲基蓝的光催化降解率最高可达 97.5%。

(3) CNT 过多或过少都会降低纳米 Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维的光催化活性。此外, Ag-CNT-混晶 TiO₂ 复合纤维还具有良好的光催化循环稳定性。

参考文献:

[1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.

[2] 黄丹, 鄢明, 沈集. 亚胺合成吡啶的研究进展[J]. 有机化学, 2004, 24(10): 1209-1212.

HUANG D, YAN M, SHEN Q. Progress in synthesis of Aziridines from imines[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2004, 24(10): 1200-1212 (in Chinese).

[3] WU J J, YU C C. Aligned TiO₂ nanorods and nanowalls[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108 (11): 3377-3379.

[4] SCANLON D O, DUNNILL C W, BUCKERIDGE J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂[J]. Nature Materials, 2013, 12(9): 798-801.

[5] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(1): 253-278.

[6] BAKHSHAYESH A M, BAKHSHAYESH N. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells aided by Sr, Cr co-doped TiO₂ xerogel films made of uniform spheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 460: 18-28.

[7] ZHU J, LIU X, WANG X, et al. Preparation of polyaniline-TiO₂ nanotube composite for the development of electrochem-

- ical biosensors [J]. *Sensors and Actuators B—Chemical*, 2015, 221: 450-457.
- [8] WANG Y, ZHANG Y, YU F, et al. Correlation investigation on the visible-light-driven photocatalytic activity and coordination structure of rutile Sn-Fe-TiO₂ nanocrystallites for methylene blue degradation[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 112-119.
- [9] 王勇, 张昊, 张军, 等. 纳米 TiO₂/再生纤维素复合薄膜的制备及光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(3): 35-39.
- WANG Y, ZHANG H, ZHANG J, et al. Preparation and photocatalytic activity of nano-TiO₂/regenerated cellulose composite films[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(3): 35-39 (in Chinese).
- [10] 周琪, 钟永辉, 陈星, 等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 255-262.
- ZHOU Q, ZHONG Y H, CHEN X, et al. Preparation and photocatalytic activity of graphene/nano TiO₂ composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 255-262 (in Chinese).
- [11] TRAPALIS C, OTODOROVA N, ANASTASESCU M, et al. Atomic force microscopy study of TiO₂ sol-gel films thermally treated under NH₃ atmosphere[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(23): 6243-6247.
- [12] LI G, NIE X, GAO Y, et al. Can environmental pharmaceuticals be photocatalytically degraded and completely mineralized in water using g-C₃N₄/TiO₂ under visible light irradiation? —Implications of persistent toxic intermediates [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 726-732.
- [13] FU W, DING S, WANG Y, et al. Ca co-doped TiO₂ nanocrystals with enhanced photocatalytic activity [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43: 16160-16163.
- [14] XIANG Q, YU J, JARONIEC M. Nitrogen and sulfur co-doped TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets: Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic activity [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(11): 4853-4861.
- [15] XIANG Q, YU J, WANG W, et al. Nitrogen self-doped nanosized TiO₂ sheets with exposed {001} facets for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(24): 6906-6908.
- [16] JOHNSTON B D, SCOWN T M, MOGER J, et al. Bioavailability of nanoscale metal oxides TiO₂, CeO₂, and ZnO to fish[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(3): 1144-1151.
- [17] LI S, ZHAO Z, HUANG Y, et al. Hierarchically structured WO₃-CNT@TiO₂ NS composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10): 5467-5473.
- [18] WEI Y, JIAO J, ZHAO Z, et al. Fabrication of inverse opal TiO₂-supported Au@CdS core-shell nanoparticles for efficient photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 422-432.
- [19] YU J, XIANG Q, ZHOU M. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first principles study for electronic structures[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(3): 595-602.
- [20] LU Q, ZHANG Z B, DONG C Q, et al. Improved visible-light photocatalytic activity of bi-crystalline mesoporous titania codoped with carbon and silver[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(12): 1333-1338.
- [21] HIRAKAWA T, KAMAT P V. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(11): 3928-3934.
- [22] ZHANG H, WANG G, CHEN D, et al. Tuning photoelectrochemical performances of Ag-TiO₂ nanocomposites via reduction/oxidation of Ag[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(20): 6543-6549.
- [23] SONG M Y, KIM D K, IHN K J, et al. Electrospun TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(12): 1861.
- [24] HUANG Z M, ZHANG Y Z, KOTAKI M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(15): 2223-2253.

Toward a high-activity photocatalyst via controllable synthesis of nano Ag-carbon nanotube-mixed crystal TiO_2 composite fibers

WANG Cuie*, LIU Xinhua, WAN Peng, ZHANG Guangzhi

(College of Textiles and Clothing, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: In order to solve the application problems of TiO_2 such as the poor effective utilization rate for solar energy, high recombination rate of photoinduced electrons and holes, low photocatalytic activity and difficulty in recycle etc., nano Ag-carbon nanotube (CNT)-mixed crystal TiO_2 composite fibers were synthesized successfully by electrospinning technology, and the microstructures and constructions of the materials were analyzed in detail by characterization methods such as SEM, XRD, EDS and Raman etc., thus the photocatalytic activities of nano Ag-CNT-mixed crystal TiO_2 composite fibers for methylene blue were investigated. The results show that the mixed crystal of anatase- and rutile- TiO_2 can not only reduce the band gap, but also slow down the combination and cancellation of photoinduced electrons and holes. The localized surface plasmon resonance of Ag nanoparticles can enhance the light absorption of nano Ag-CNT-mixed crystal TiO_2 composite fibers, and CNT can promote the effective segregation of photoinduced electrons and holes. The degradation rate of nano Ag-CNT-mixed crystal TiO_2 composite fibers for methylene blue in the first cycle reaches 97.5%, and the degradation rate for methylene blue after 5 catalytic cycles still retains above 90.0%. The conclusions obtained show that the new type nano Ag-CNT-mixed crystal TiO_2 composite fiber prepared by electrospinning is a high-activity photocatalyst and is easy to be recycled, which has application prospects for the photo degradation of methylene blue.

Keywords: electrospinning; TiO_2 ; Ag; carbon nanotube; photocatalytic activities