

静电纺丝制备 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维材料

尹 斐 刘力旗 孙 侠 刘业玲 肖明月 张 翔 李 霞 薛庆旺

(聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘 要 以 TiO_2 和 MoS_2 为基底的纳米材料在太阳能电池、光电开关、光催化等方面应用广泛,但是单纯的 TiO_2 和 MoS_2 纳米材料还有诸多不足,例如:光致电子和空穴对的转移速度慢,复合率高,导致光催化量子效率低.因此本文通过静电纺丝技术合成 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合纳米材料,以改善单一纳米材料的不足.首先,通过超声的方法将多层片状的 MoS_2 固体粉碎变成小片、单层结构,之后加入 TiO_2 的静电纺丝前体溶液中,通过调控静电纺丝的参数,得到 MoS_2 在 TiO_2 纳米管分散的纳米纤维结构.通过调节 MoS_2 浓度,可以有效改善复合材料的形貌,并进一步利用 XRD、TEM、SEM、IR 等方法对 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合纳米材料进行详细表征.本文所制备的纳米复合材料, MoS_2 均匀镶嵌在 TiO_2 内部,不易脱落,结构稳定,将在太阳能电池、光电开关、光催化等方面有潜在的应用价值.

关键词 光电性能;静电纺丝; $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合纳米材料

中图分类号 O653

文献标识码 A

0 引言

以 TiO_2 和 MoS_2 为基底的纳米光电材料的研究已经在太阳能电池^[1]、光电开关^[2]、光催化^[3-6]等方面取得了较大的进展.目前用于该类纳米光电材料制备方法主要有水热法、气相沉积法和静电纺丝法. TiO_2 纳米材料具有特殊的光电性质,成为目前最热门的研究方向.董伟阳^[7] 研究表明:在二氧化钛中存在大量的三维均匀高度连接结构. Singh^[8] 所在的实验室研究表明: TiO_2 纳米材料在较高焙烧温度下具有明显的光活性.虽然 TiO_2 在诸多方面具有优越性:环保方面^[9,10]、卫生保健方面^[11]、防结雾和自清洁涂层^[12-14].但单纯的 TiO_2 纳米材料还有许多不足:光致电子和空穴对的转移速度慢,复合率高,导致光催化量子效率低;粉末状 TiO_2 在使用过程中存在分离、回收困难.近期发展起来的基于静电纺丝法制备的纳米材料具有长径比大、孔隙率高、比表面积大等优点在光电领域有潜在的应用.例如, Kuchi 课题组^[15] 采用静电纺技术成功合成 TiO_2 纳米纤维.王宇课题组^[8] 利用光沉积和电纺技术合成了金属银、金、氧化钛纳米纤维等光催化剂.此外,二硫化钼(MoS_2)作为典型的过渡金属二硫化合物,热稳定性良好.因其优异的光电性能而受到广泛关注.

本文主要采用静电纺丝技术合成 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合纳米材料,以改善单一纳米材料的不足.首先,通过超声的方法将多层片状的 MoS_2 固体粉碎变成小片、单层结构,之后加入 TiO_2 的静电纺丝前体溶液中,通过调控静电纺丝的参数,得到 MoS_2 在 TiO_2 纳米管分散的纳米纤维结构.通过调节 MoS_2 浓度可有效改善复合材料的形貌,并进一步利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等方法对 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合纳米材料进行详细表征.本文所制备的纳米复合材料, MoS_2 均匀镶嵌在 TiO_2 内部,不易脱落,结构稳定,有望在太阳能电池、光电开关、光催化等方面有潜在的应用价值.

1 实验部分

1.1 实验药品

无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)产于烟台远东精细化工有限公司,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)产于天津永大化学试

收稿日期:2018-12-26

基金项目:国家自然科学基金项目(21675072);山东省高校科技重点项目(KJ2018BZC043)资助

通讯作者:薛庆旺,男,汉族,博士,副教授,研究方向:生命分析,E-mail:xueqingwang1983@163.com.

剂公司,乙酰丙酮(C₅H₈O₂)生产于天津市科密欧化学试剂有限公司,乙酸(CH₃COOH)、钛酸四丁酯(TBT)产于广东翁江化学试剂有限公司,均为分析纯,少层二硫化钼分散液(MoS₂)生产于南京先丰纳米材料科技有限公司浓度为 0.1 mg/mL.

1.2 实验装置

实验中所用到的装置恒温磁力搅拌器(85-2 型,上海司乐仪器有限公司)、高压直流电

源(DW-P303-1ACCC,天津市东文高压电源有限公司)、注射泵(KSL-1100X,保定齐力恒流泵有限公司)、小型高温烧结炉(KSL-1100X,合肥科晶材料技术有限公司)、电热鼓风干燥箱(GZX-9140MBE,上海博迅实业有限公司医疗设备厂)。

1.3 实验基本流程

1.3.1 TiO₂无机纳米纤维的制备.(1) 电纺溶液的制备:首先取 17 mL 的无水乙醇放置于 25 mL 的烧杯中,然后用电子分析天平称取 1.7 g 的 PVP,在搅拌的情况下,将 PVP 缓慢的加入到无水乙醇中,磁力搅拌 5 h,加入 0.3 mL 的乙酰丙酮,继续搅拌 30 min,得到均相的高分子溶液;量取 2.5 mL 无水乙醇和 2.5 mL 乙酸,然后将两者混合均匀,接着量取 3.4 mL 的钛酸四丁酯,在搅拌的情况下,将钛酸四丁酯缓慢滴加到上述混合溶液,继续搅拌 1.5 h;在室温下将该溶液缓慢地滴加到均相的高分子溶液中,磁力搅拌 2 h,得到澄清的电纺溶液.(2) TiO₂复合纤维的制备:将上述电纺溶液超声波 2 h 以排除电纺溶液中的气泡,装入 10 mL 的注射器,在注射器的另一端连接一个内径为 3 mm 的塑料管和 0.5 mm 针头.然后将连接好的注射器固定在注射泵上,用正高压导线夹住针头的部分,在距针头 18.5 cm 的正前方安装一个可以连接地线的金属板作为接收板,在针头与接收板之间形成一个静电场.设置注射泵的各项参数,将速度设定为 0.4 mL/h,高压电源的电压设定为 18 kV,打开加热灯,维持湿度在 30%以下.(3) TiO₂纳米纤维的制备:将制得的复合纤维从铝箔上取下来,放在烘箱里在 150 °C 下烘干 3 h,然后将烘干的样置于小型高温烧结炉中,升温速率设置为 25 °C/min,在 550 °C 下烧制 4 h,最后取样进行表征.

1.3.2 MoS₂/TiO₂复合纳米纤维的制备.(1) MoS₂/TiO₂复合电纺溶液的制备:首先制备小片径少层 MoS₂ 分散液,由于购买的原始 MoS₂样品的粒子直径在 100 nm-500 nm 之间,呈多层结构(图 1A 所示).需要将较大片状的 MoS₂样品通过超声做成粒子直径较小的片层结构(图 1D 所示),具体操作如下:将 0.1 mL 的 MoS₂溶液放入 1.5 mL 的离心管中,加入 0.3 mL 的无水乙醇,配置四份,然后将配置好的溶液放入超声波清洗器中超声 12 h,同时要保持清洗器中的温度不宜过高,在超声同时使用冰块降温.将超声后的 MoS₂溶液取出 1.4 mL,在搅拌的情况下缓慢地滴加到 10 mL 的上述 TiO₂电纺溶液中,搅拌 5 h,使其充分混合均匀,得到 MoS₂/TiO₂混合电纺溶液.通过改变 MoS₂和 TiO₂的体积比,可以得到不同浓度配比的电纺前体溶液.(2) MoS₂/TiO₂复合纤维的制备:与上述步骤中的 TiO₂无机纳米纤维的制备中(2)步骤相同.(3) MoS₂/TiO₂纳米纤维的制备:将制得的复合纤维从铝箔上取下来,放在烘箱里在 150 °C 下烘干 3 h,然后将烘干的样品置于高温烧结炉中,升温速率为 25 °C/min,在 550 °C 下烧制 4 h,取样进行表征.

2 结果与讨论

2.1 静电纺丝纤维形成的机理

为了研究 MoS₂/TiO₂的组成,首先制备静电纺丝前驱溶液.静电纺丝的过程中,前驱体中的乙醇和冰醋酸逐渐蒸发,并形成纳米颗粒聚集,在电场的作用下,液滴被拉成纤维,最后聚集在铝箔纸上面.前驱体纳米纤维在 550 °C 下高温煅烧,PVP 被分解,MoS₂/TiO₂形成复合的纤维.

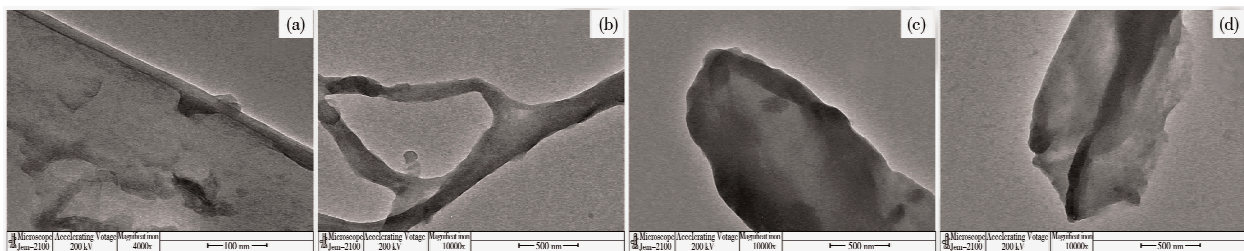


图 1 片层结构 MoS₂ TEM 表征图

2.2 透射电子显微镜(TEM)

TEM 样品的制备:取出烧制好的样品纳米纤维放入 1.5 mL 的离心管中,加入适量的无水乙醇,置于超声波清洗器中 2 h,并转移到透射电镜的铜网上,最佳时液体在铜网上形成一个水滴,待水滴被滤纸吸收后再滴加一次,样品厚度控制在 100-200 nm 为宜. MoS_2 纳米纤维的透射电镜扫描如图 1 所示. 结果表明,超声后,多层的 MoS_2 边缘处变成薄层的片状结构. TiO_2 纳米纤维的透射电镜扫描如图 2 所示. 从图 2(a)、(d)、(e)我们可以清楚的观察到,做出的 TiO_2 纳米纤维是多孔状的结构,并且粒子直径介于 200-500 nm 之间. 多孔状的纳米孔结构利于 MoS_2 的嵌入,因此,利用 TiO_2 纳米纤维做基底对 MoS_2 进行掺杂,具有较大可行性.

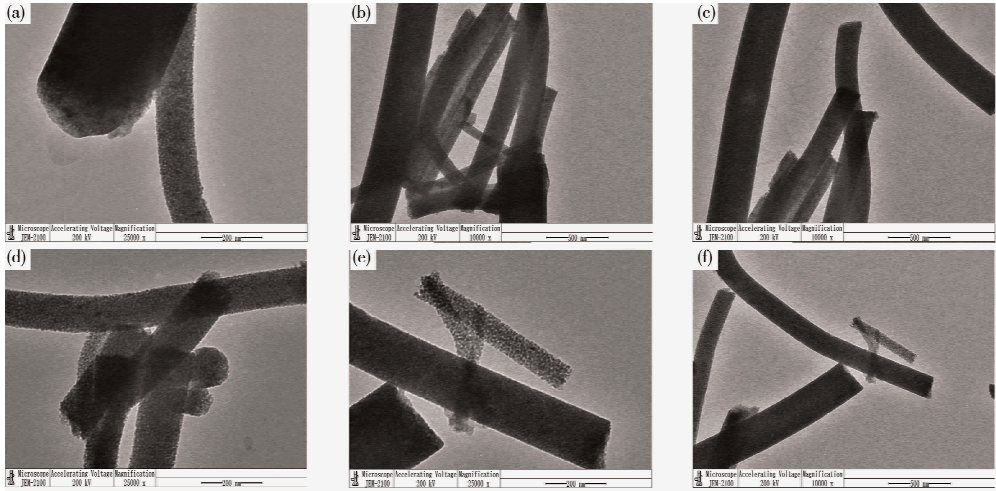


图 2 TiO_2 纳米纤维 TEM 表征图

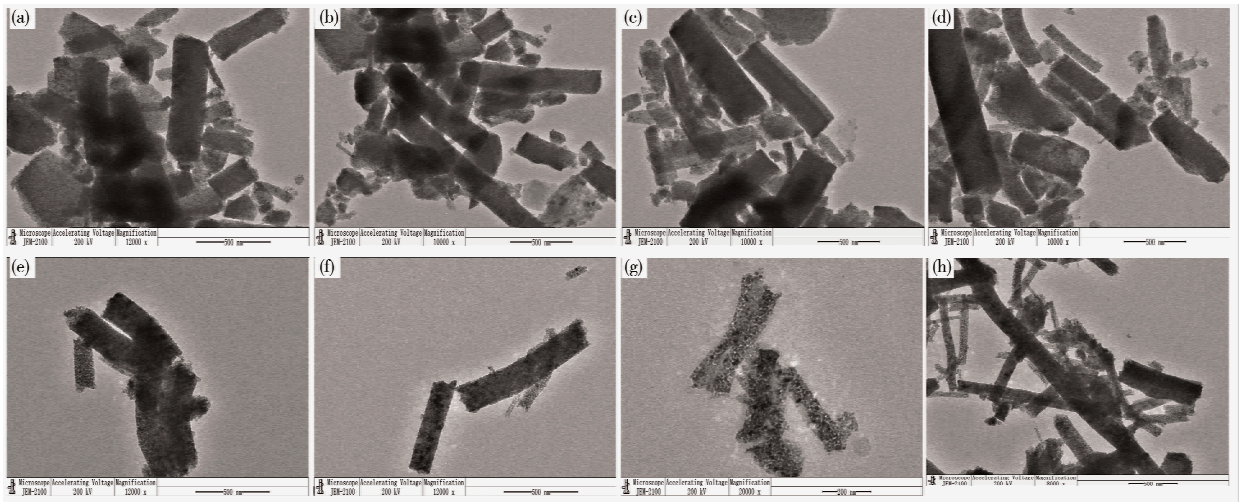


图 3 MoS_2 浓度对 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维材料形貌的影响(A-D: MoS_2 浓度为 3×10^{-3} mg/mL;
E-H: MoS_2 浓度为 5×10^{-3} mg/mL)

为进一步考察 MoS_2 浓度对 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维材料形貌的影响,我们制备了 MoS_2 前驱体浓度分别为 3×10^{-3} mg/mL 和 5×10^{-3} mg/mL 的 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维材料,并利用透射电子显微镜对其形貌进行详细表征如图 3 所示. 表征结果表明:当所制备的 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维材料中 MoS_2 的掺杂比例较小时, TiO_2 仍能保持较好的纤维管状形貌,随着 MoS_2 比例增加, TiO_2 纤维粒径变小, MoS_2 是均匀镶嵌在纤维管状中,而不是仅仅在表面. 这种嵌入式结构利于增加复合材料的稳定性.

2.3 扫描电子显微镜(SEM)

(1)通过扫描电镜(SEM)表征静电纺丝法所制备的 TiO_2 纳米纤维的尺寸和表面形貌(图 4)通过放大不同的倍数来观察 TiO_2 纳米纤维的不同视角的形态. 从图 4 中可以清楚的观察到 TiO_2 纳米纤维的管状结构并且粗细较为均匀.

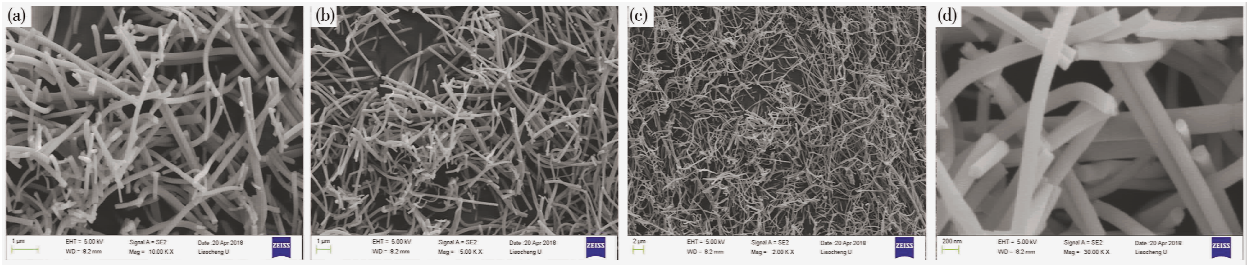


图 4 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 表征图(a)图放大 10000 倍;(b)图放大 5000 倍;(c)图放大 2000 倍;(d)图放大 30000 倍

2.4 MoS₂ 浓度对 MoS₂/TiO₂ 纳米纤维材料的扫描电镜图表征

为进一步考察 MoS₂ 浓度对 MoS₂/TiO₂ 复合纤维材料表面形貌的影响,我们分别对 MoS₂ 前驱体浓度分别为 3×10^{-3} mg/mL (图 5a-d) 和 5×10^{-3} mg/mL 如(图 6a-d)的 MoS₂/TiO₂ 复合纤维材料的表面进行扫描电镜表征. 表征结果表明:当所制备的 MoS₂/TiO₂ 复合纤维材料中 MoS₂ 的掺杂比例较小时, TiO₂ 仍能保持较好的纤维管状形貌,且分散均匀. 随着 MoS₂ 比例增加, TiO₂ 纤维粒径变小,但仍呈管状结构. 说明 MoS₂ 的掺杂没有破坏 TiO₂ 的主体管状结构,二者的兼容性较好.

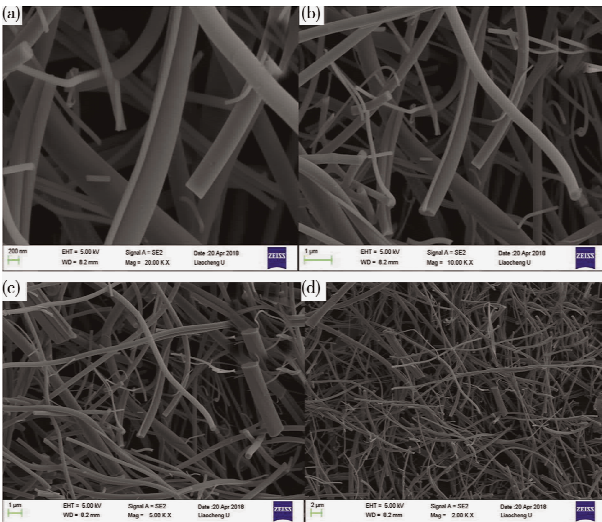


图 5 MoS₂ 浓度为 3×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 纳米纤维材料 SEM 表征图

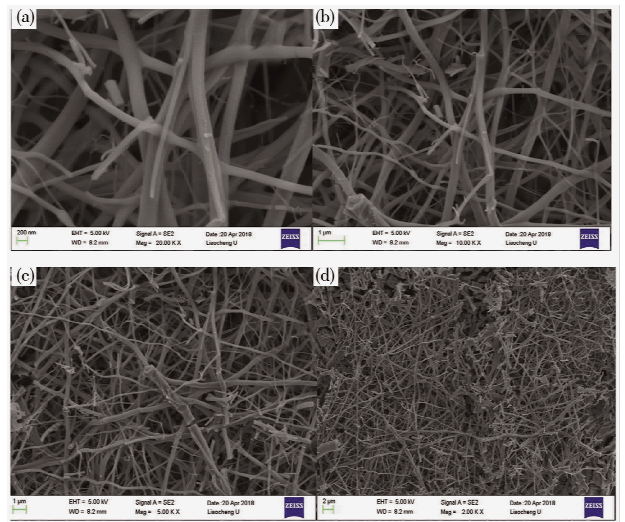
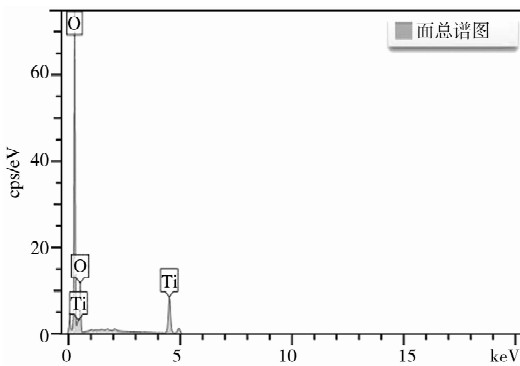


图 6 MoS₂ 浓度为 5×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 纳米纤维 SEM 表征图

2.5 TiO₂、MoS₂/TiO₂ 纳米纤维材料的能谱分析

从能谱分析图 7 可以确认,所制备的 TiO₂ 纳米纤维含有 Ti, O 和 C 元素,其中 C 来自于基底 PVP. 由图 8 和 9 可知, MoS₂ 浓度为 5×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 纳米纤维能谱分析,与 3×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 的纳米纤维材料相比 S 元素的含量发生了变化,推测 S 元素在纺丝过程可能生成硫氧化物. 为避免硫元素的流失,制备二者的复合纳米材料, MoS₂ 浓度应该控制为 3×10^{-3} mg/mL.



Element	Wt %	At %
C	62.03	19
O	23.2	20
Ti	14.76	10

图 7 TiO₂ 纳米纤维材料能谱图及分析

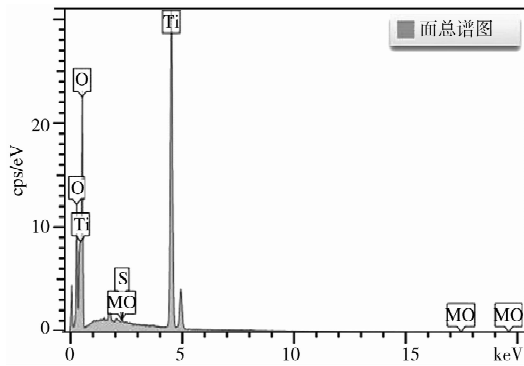


图8 MoS_2 浓度为 3×10^{-3} mg/mL 的 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 纳米纤维材料能谱图及分析

Element	Wt%	At%
C	13.63	18
O	41.47	25
S	0.12	5
Ti	44.74	23
Mo	0.04	15

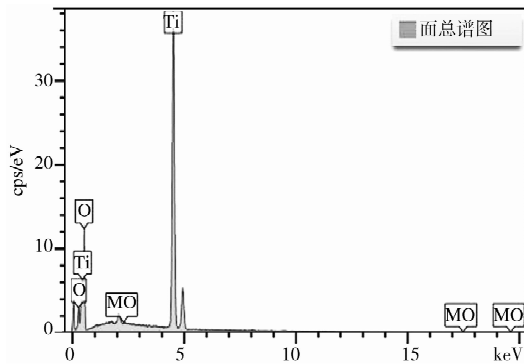


图9 MoS_2 浓度为 5×10^{-3} mg/mL 的 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 纳米纤维能谱图及分析

Element	Wt%	At%
C	4.06	19
O	32.44	38
Ti	63.37	39
Mo	0.13	12

2.6 X射线粉末衍射仪(XRD)

(1) 图10是 TiO_2 的复合纳米纤维经过 550°C 高温煅烧后的 XRD 谱图,从图谱我们可以看出在 2θ 为 25.3° 、 37.89° 、 48.25° 处检测出 TiO_2 的特征衍射峰,与标准的 TiO_2 的 XRD 图对比,我们可以推断出经过 550°C 的高温煅烧, TiO_2 复合纳米纤维已经分解为 TiO_2 纳米纤维。

(2) 图11是 MoS_2 浓度为 3×10^{-3} mg/mL 的 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维经过 550°C 煅烧后的 XRD 谱图.从图谱中我们可以看出在 2θ 为 6.59° 、 25.4° 时,出现两个特征衍射峰,与图10相比较可以得知 25.4° 处为 TiO_2 的特征衍射峰, 6.59° 处则为 MoS_2 的特征衍射峰,因此 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维经过 550°C 的高温煅烧生成了 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 纳米纤维。

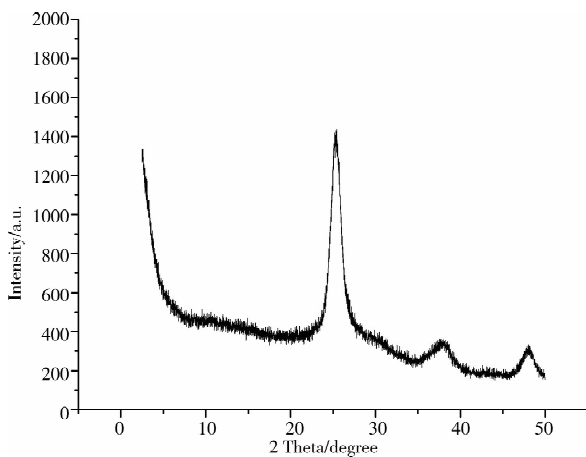


图10 TiO_2 复合纳米纤维 550°C 煅烧后的 XRD 谱图

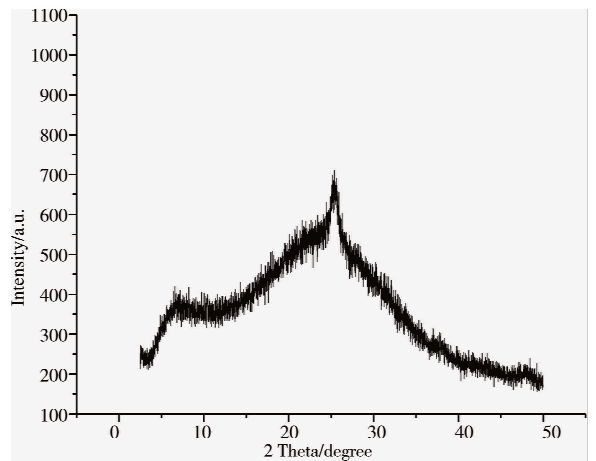


图11 MoS_2 浓度为 3×10^{-3} mg/mL 的 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维经过 550°C 煅烧后的 XRD 谱图

(3) 图12是 MoS_2 浓度为 5×10^{-3} mg/mL 的 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维经过 550°C 煅烧后的 XRD 谱图.从图12我们可以看出其出峰的位置与图11相同,表示样品中含有 MoS_2 与 TiO_2 两种物质.经过 550°C

的高温煅烧后生成 MoS₂/TiO₂ 纳米纤维。

2.7 红外光谱(IR)

通过对 550 °C 下制备的 TiO₂、MoS₂ 浓度为 3×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 复合纳米纤维和 5×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 复合纳米纤维分别进行了红外光谱表征(图 13-15)。结果表明:随着 MoS₂ 的掺杂,TiO₂ 的红外特征基团峰仍保持完好,说明 TiO₂ 的结构完好,结果与 TEM 和 SEM 结构一致。该结果表明,通过静电纺丝方法所制备的 MoS₂/TiO₂ 复合纳米纤维,结构组成均一稳定,所掺杂的 MoS₂ 纳米颗粒是镶嵌在管状的 TiO₂ 中,在后续的高温煅烧无脱落,进一步证明该方法制备纳米复合材料的优越性。

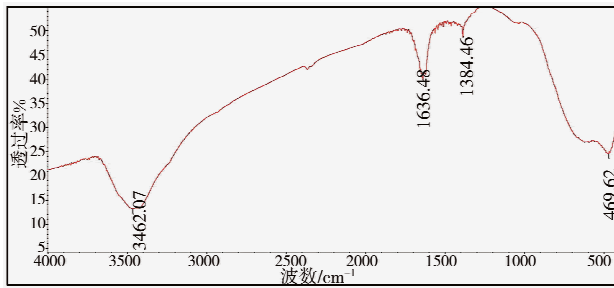


图 13 TiO₂ 复合纳米纤维在 550 °C 下煅烧后的红外光谱图

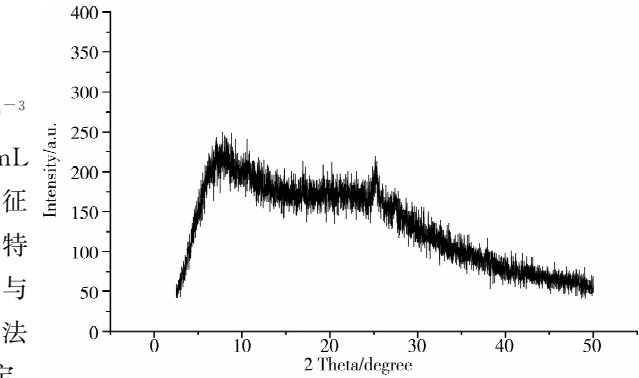


图 12 MoS₂ 浓度为 5×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 复合纳米纤维 550 °C 煅烧后的 XRD 谱图

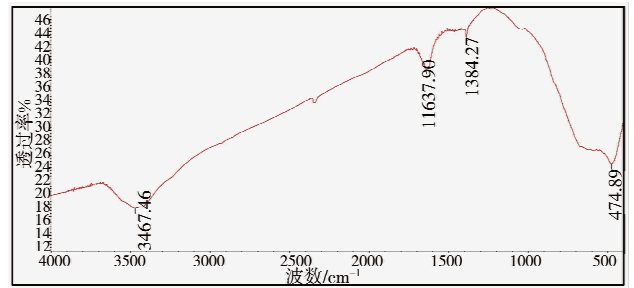


图 14 MoS₂ 浓度为 3×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 复合纳米纤维 550 °C 煅烧后的红外光谱图

3 结论

本文主要采用静电纺丝技术合成 TiO₂/MoS₂ 复合纳米材料,期望改善单一纳米材料的不足。首先,通过超声的方法将多层片状的 MoS₂ 固体粉碎变成小片、单层结构,之后加入 TiO₂ 的静电纺丝前体溶液中,通过调控静电纺丝的参数,得到 MoS₂ 在 TiO₂ 纳米管分散的纳米纤维结构。通过调节 MoS₂ 浓度可有效改善复合材料的形貌,并进一步利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等方法对 TiO₂/MoS₂ 复合纳米材料进行详细表征。本文所制备的纳米复合材料,MoS₂ 均匀镶嵌在 TiO₂ 内部,不易脱落,结构稳定,将在太阳能电池、光电开关、光催化等方面有潜在的应用价值。

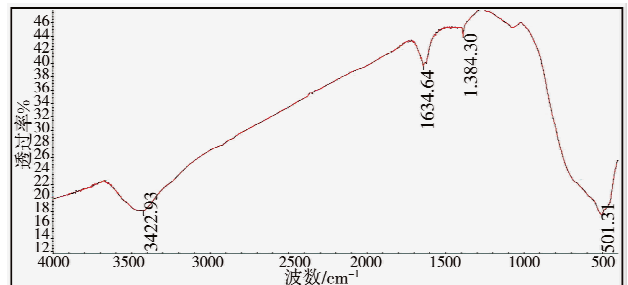


图 15 MoS₂ 浓度为 5×10^{-3} mg/mL 的 MoS₂/TiO₂ 复合纳米纤维在 550 °C 煅烧后的红外光谱图

参 考 文 献

- [1] Mao Xu, Zou Jianpeng, Li Hongchao, et al. Magnetron sputtering fabrication and photoelectric properties of WSe₂ film solar cell device[J]. Applied Surface Science, 2018,444:126.
- [2] Yu Qiming, Shan Wenzhe, Wang Hongming. Theoretical design of sandwich two-dimensional structures for photocatalysts and nano-opto-electronic devices[J]. Journal Materials Science, 2018,53:8274.
- [3] Tang Wenwei, Zhang Yazhou, Chen Xiaoying, et al. Fe₂O₃/TiO₂ film electrodes prepared by the forced hydrolysis method and their photoelectrocatalytic performance[J]. Materials Letter, 2018,217:109.
- [4] Deng Xiaoyong, Zhang Huixuan, Guo Ruonan, et al. Effect of fabricating parameters on photoelectrocatalytic performance of CeO₂/TiO₂ nanotube arrays photoelectrode[J]. Separation and Purification Technology, 2018,193:264.
- [5] Cardoso J C, Stulp S, de Brito J F, et al. MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO₂ nanotubes increase the surface adsorption of CO₂ and its

- photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018,225:563.
- [6] Huang Minggao, Huang Bin, Li Nanxi, et al. Facile deposition of Cu_2O in a UV-enhanced sulfite-mediated glucose fuel cell for photoelectrocatalytic reduction of oxygen[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018,740:355.
- [7] Kuchi Charan, Harish G S, Sreedhara Reddy P. Effect of polymer concentration, needle diameter and annealing temperature on TiO_2 -PVP composite nanofibers synthesized by electrospinning technique[J]. *Ceramics International*, 2017,12:138.
- [8] Wang Yu, Hashimoto Takeji, Li Changchou, et al. Extension rate of the straight jet in electrospinning of poly (N-isopropyl acrylamide) solutions in dimethylformamide: influences of flow rate and applied voltage[J]. *Journal of Polymer Science*, 2018,56:319.
- [9] García-Márquez A, Glatzel S, Kraupner A, et al. Branch-Like iron nitride and carbide magnetic fibres via electrospinning technique[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017,5:585.
- [10] Dong Weiyang, Yao Youwei, Li Li, et al. Three-dimensional interconnected mesoporous anatase TiO_2 exhibiting unique photocatalytic performances[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017,217:293.
- [11] Rohini Singh, Suman Dutta. Synthesis and characterization of solar photoactive TiO_2 nanoparticles with enhanced structural and optical properties[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018,29:211.
- [12] Schwarz P F, Turro N J, Bossmann S H, et al. A new method to determine the generation of hydroxyl radicals in illuminated TiO_2 suspensions[J]. *Journal Physical Chemistry*, 1997,101:7127.
- [13] Sixto Malato, Juli an Blanco, Alfonso Vidal. Studies on photo-catalysis degradation of rhodamine B using titanium dioxide- carbon composite materials[J]. *Solar Energy*, 2003,75:329.
- [14] Wang R, Hanhimato K, Fujishima A. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997,388:431.
- [15] Wang R, Hanhimato K, Fujishima A. Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surfaces[J]. *Advanced Materials*, 1998,10:135.

Preparation of $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ Nanofiber Based on Electrospinning Technology

YIN Fei LIU Li-qi SUN Xia LIU Ye-ling XIAO Ming-yue
ZHANG Xiang LI Xia XUE Qing-wang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Nano-materials based on TiO_2 and MoS_2 have been widely used in solar cells, photoelectric switches and photocatalysis. However, the pure TiO_2 and MoS_2 nano-materials have many disadvantages, such as the slow transfer rate of photoinduced electron and hole pairs, the high recombination rate, and the low quantum efficiency of photocatalysis. Herein, $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ composite nanomaterials were synthesized by electrospinning technology in order to improve the shortage of single nanomaterials. First of all, the multi-layer flake MoS_2 solid was crushed into small pieces and single layer structure by ultrasonic method, and then the nano fiber structure of MoS_2 dispersed in TiO_2 nanotubes was obtained by adding the precursor solution of TiO_2 electrospinning and adjusting the parameters of electrospinning. The morphology of the composite could be improved by adjusting the concentration of MoS_2 , and the composite was characterized by XRD, TEM, SEM and IR. The prepared nano-composite MoS_2 is embedded in the TiO_2 homogeneously, which is not easy to fall off and has stable structure, and it will have potential application value in solar cell, photoelectric switch and photocatalysis.

Key words photoelectric property; electrospinning; nanocomposite