

静电纺丝制备中空纳米纤维/纳米管 研究进展

孙剑秋, 常薇*, 杨国锐, 延卫*

(西安工程大学, 陕西 西安 710048)

摘要:介绍了静电纺丝的制备原理和制备中空纳米纤维/纳米管的方法, 简述了静电纺丝制备中空纳米纤维/纳米管的影响因素; 对目前静电纺丝制备中空纳米纤维/纳米管的研究进展情况进行阐述, 并对其在光催化、传感器和电池方面的应用加以介绍。

关键词:静电纺丝; 中空纳米纤维/纳米管; 研究进展; 应用

中图分类号: O614.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0022-05

Research development and application of fabrication of hollow nanofibers/nanotubes by electrospinning

SUN Jian-qiu, CHANG Wei*, YANG Gou-rui, YANG Wei*

(Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The principle of electrospinning technology and the method for fabrication of the hollow nanofibers/nanotubes are introduced. The influence factors are discussed. The research development for fabricating hollow nanofibers/nanotubes by electrospinning is also reviewed. Its application in photocatalytic, sensors and battery are expounded as well.

Key words: electrospinning; hollow nanofibers/nanotubes; research development; application

纳米材料包含纳米纤维、纳米球、纳米管等, 其中, 中空纳米纤维/纳米管以其优异的特性, 在传统行业和高技术领域已经有了广泛的应用并具有潜在的开发前景成为目前的研究热点之一。

1 预算静电纺丝法

1.1 制备原理

静电纺丝法是目前唯一能够直接连续制备聚合物纳米纤维的一种直接方法。在静电纺丝的过程中, 当聚合物溶液或聚合物熔体表面上的电力克服其表面张力时, 带电射流产生喷射。射流拉伸成一直线至一定距离, 然后弯曲, 进而沿环形或螺旋路径行走。静电力使射流伸长数千倍甚至数百万倍或分裂几次, 由于拉伸和分裂使得射流变得非常细。

目前, 在静电纺丝制备纳米管的基础上, 发展了同轴静电纺丝技术、单针头静电纺丝法和静电纺聚合物纳米纤维后处理法。

同轴静电纺丝技术是基于传统静电纺丝技术, 在组装上进行改进并且原理相同的装置。根据所需的产物, 配制不同的芯层和壳层溶液, 并且将其分别放在2个不同的注射器中, 然后在喷头处连接2根

内径不同的喷头并需要保持内外的喷头同轴, 在喷射中还要保持2喷头之间要留有间隙, 以保证壳层溶液与芯层溶液能很好地混合。

单针头静电纺丝技术是传统静电纺丝的方法, 但目前也开始应用于制备中空纳米纤维/纳米管中。单针头静电纺丝技术产生中空纳米纤维/纳米管主要是由相分离、气体挥发或者柯肯达尔效应产生的。Wei等^[1-2]和Zhang等^[3]用单针头技术成功制备出了ZnO、SnO₂-ZnO中空纳米纤维; Tang等^[4]基于单针头纺丝技术并结合相分离制备出了多通道的中空TiO₂纳米纤维; Dong等^[5]用单针头纺丝技术将ZnAl₂O₄:xCr³⁺和MgAl₂O₄:xCr³⁺在空气中煅烧后成功制备。

后处理法, 其中应用最为广泛的是模板法。先将纳米纤维用传统静电纺丝技术制备出来后, 将纳米纤维放入无机溶胶内或者让无机氧化物沉积在纳米纤维的表面, 之后通过煅烧等将有机物去除从而得到中空的无机纳米纤维。

1.2 影响因素

在静电纺丝制备中空纳米纤维/纳米管的过程中, 发现溶液的性质、溶液浓度及黏度、电导率、电

收稿日期: 2014-04-16; 修回日期: 2014-08-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费(2011JDCG15); 西安工程大学创新基金(chx2013064)

作者简介: 孙剑秋(1989-), 男, 硕士生; 常薇(1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向为色谱分离材料、环境分析化学、光催化, 通讯联系人, 029-82330168, changwei@xpu.edu.cn; 延卫(1971-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为水处理、环境友好材料、光催化材料、新能源的利用与开发、导电高分子材料, 通讯联系人, 029-82664731, yanwei@xjtu.edu.cn。

压、表面张力、喷头直径、从喷头到接收装置的距离、空气湿度^[6]等对电纺出的材料形貌有一定影响,但是其中最重要的因素还是溶液的性质和电压以及从喷头到接收装置的距离。

(1) 溶液性质

对于传统静电纺丝来说,随着待纺溶液的浓度越大,纺出的纤维直径越大;同时随着黏度越大,表面张力也随之增大,离开喷头后液滴的分裂能力会随之减弱。A. Koski 等在用 PVA 进行实验时就发现当分子质量为 2×10^4 左右最为合适。对于具有壳-芯纳米结构的纳米管来说,壳层溶液和芯层溶液的溶液浓度会同时影响纺出的纳米管的结构和形状。一般来说,当壳层溶液的黏度增大时,对内层溶液的拉伸越强烈,更易于形成壳-芯结构;增大芯层溶液的浓度会增大芯层溶液的表面张力,对壳层溶液的拉伸形成阻力,不易于形成连续的纤维。

(2) 电压

根据 Taylor 理论,当所施加的电压不同时,为打破表面张力和电场力的平衡,毛细管顶端的液滴会产生不同的表面形状。随着电压的增大,待纺溶液拥有更大的表面电荷密度,从而有更大的静电斥力,同时也使得它能够有更大的加速度,这就让射流及形成的纳米管有更大的拉伸应力,有利于得到更细的纳米管。但是,当电压不断增大,上升至临界后,不再形成喷射细流,而只是形成喷射的液滴^[7]。

(3) 从喷头到接收装置的距离

溶液液滴经喷头喷出后,会伴随着溶剂的挥发使溶液浓缩固化成纤维。接收距离小,就会导致溶剂挥发不完全,可能会收到液珠;接收距离太大,则会使电场强度变小,会影响产生的纤维的形貌。Christopher 等^[8]在用尼龙-66 纺丝时,发现较近接收距离会产生珠状纤维。

2 静电纺丝法制备纳米管研究进展

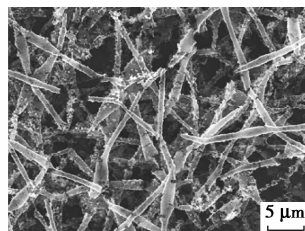
相比传统结构的纳米纤维,由于纳米管形状的改变,尤其是比表面积的变化,使得它的性质发生了很大的变化。自从 Mous 最早用浓碱法制备出了 MCM-41 中空管后,许多制备纳米管的方法随之诞生。目前在静电纺丝制备纳米管中,以静电纺丝为基础,主要发展了同轴静电纺丝法、单针头静电纺丝法、模板法等技术。

2.1 同轴静电纺丝法

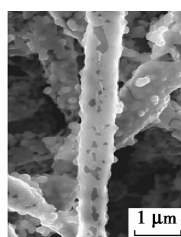
同轴静电纺丝法作为一个优化的电纺过程可以将 2 种不同的溶液结合成壳-核结构的复合纳米纤

维,此外,同轴静电纺丝使得中空纳米结构拥有了更大的表面积,从而显示出了其更优的性质。

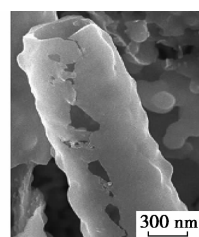
Chang 等^[9]用钛酸四丁酯和 PVP 将钛源制备成溶胶状,以钛源为壳层,以 PVP 溶液为芯层,静电纺丝制备出纳米纤维,之后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 550°C 保持 3 h,将有机物去除制得了 TiO_2 纳米管,如图 1 所示。



(a) SEM 下 TiO_2 纳米管全貌



(b) TiO_2 表面形貌



(c) 高倍放大的 TiO_2 中空结构

图 1 TiO_2 纳米管的 SEM 图

随后,Zhang 等^[10]改变了壳层和芯层,用钛酸四异丙酯、PVP、PEO、*N,N*-二甲基甲酰胺,将钛源溶于搅拌了 12 h 的 PVP 溶液中作为壳层,在 50°C 将 PEO 溶入 *N,N*-二甲基甲酰胺为芯层,之后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 450°C 保持 1 h 后得到单一相的 TiO_2 中空纳米纤维。

近年来, TiO_2 纳米管序由于合成路线简单、高的比表面积以及其良好的电子传递性能受到了关注。有研究发现,基于 TiO_2 纳米管序的染色敏化的太阳能蓄电池(DSSC)的能量转化效率在 3% ~ 4%。Wang 等^[11]、He 等^[12]都用 TNBT、PVP 和石蜡油,将 TNBT 和 PVP 溶于乙醇中搅拌后作为壳层溶液,以石蜡油作为芯层溶液,通过静电纺丝制备出壳芯结构后,放置在室温下 48 h,之后在管状炉中煅烧得到了 TiO_2 纳米管。

二氧化硅纤维在光催化^[13]、生物传感器^[14]、色谱分析^[15]、光学装置的波导管和金属的结合方面的潜在应用得到了很大的关注。Akash 等^[16]通过溶胶凝胶法先制作出 SiO_2 的溶胶,再用同轴静电纺丝法制备出纳米纤维,最后 550°C 煅烧 2 h 后,得到中空的二氧化硅纳米纤维。通过扫描电子显微镜的测试,中空的二氧化硅纳米纤维半径大约在 45 nm,通

过热重分析,煅烧的升温速率高于 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 会导致中空纤维的崩坏,只有 $<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温才能支撑起中空和多孔的形态结构。同时,硅也是目前最有希望在锂离子电池中代替石墨电极的材料,但是实现硅-锂合金由于会损失大量的电容量而出现了障碍。为此,出现了许多解决这一问题的方法,如将 Si 制成复合的纳米级多孔的形貌,其中包括了 Si-C 复合纳米材料。Wang 等^[17]用聚丙烯腈(PAN)、矿物油(98%)和纯硅纳米粒子,先以 PAN 为壳层溶液,将矿物油和硅纳米粒子混合作为芯层溶液电纺出纳米纤维,将纺出的纳米纤维浸泡在正辛烷中 12 h,随后通过高温煅烧得到 Si-C 纳米管。

此外,同轴静电纺丝法还应用于制备半导体材料,如 SnO_2 纳米管等。Cao 等^[18]用乙醇和 *N,N*-二甲基甲酰胺混合为芯层,用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 PVP 为壳层电纺后煅烧制得了 SnO_2 纳米管。

2.2 单针头静电纺丝法

单针头静电纺丝法是传统静电纺丝制备纳米纤维的方法,拥有简单、多用途、性价比高等特点。相比于同轴静电纺丝法需要特殊设计的复杂针头和相互匹配合适的液体来说,单针头法能很大程度上简化纺丝的过程。

单针头静电纺丝法中空纤维的产生机理主要是由相分离机理、气体挥发机理和柯肯达尔效应 3 种情况。在单针头静电纺丝技术中,其中相当部分的中空纳米纤维是由相分离而产生的。Tang 等^[4]用聚丙烯腈(PAN)、PVP 和 DMF 混合后加入到钛酸四正丁酯中后纺丝,随后通过煅烧产生了相分离,从而达到制备中空纳米纤维的结构。之所以形成中空结构,是由于 PVP 与 PAN 之间互不相容而发生了相分离。

就产物而言,通过单针头静电纺丝得出的产物主要有氧化金属中空纳米纤维^[4]、2 种或多种物质复合的中空纳米纤维^[19]和掺杂稀土元素的中空纳米纤维^[20]。制备氧化金属或复合物质的中空纳米纤维多采用先制备前驱液随后电纺最后煅烧的步骤,主要是在加入溶液以及溶液的浓度、接收距离、电压和煅烧温度等进行改变。近年来掺杂稀土元素的中空纳米纤维也正在发展中。有报道采用单针头静电纺丝技术结合了双层坩埚法制备出了 $\text{YF}_3 : \text{Eu}^{3+}$, Li 先用 PVP/ $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 电纺出纳米纤维,之后煅烧制得 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, 然后将准备好的 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 用双层坩埚法再与 NH_4HF_2 结合使之氟化后制得 $\text{YF}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 。

2.3 模板法

静电纺丝制出的纳米纤维拥有很大的比表面积、多孔性以及其它出色的性质,使得其成为重要的母体或模板去制造纳米管或者各种各样多层的纳米结构。而使得模板法能成功制得纳米管的重要方法就是利用了沉积法。曾有报道说,运用电化学沉积法设计了以 ZnO 纳米棒为模板制出聚苯胺的路线。此外,Inci 等^[21]运用原子沉积法,以尼龙 6,6 纳米纤维为模板,制备 HfO_2 。

除了以上的 3 种方法,还出现了一些新颖的制备方法,如 Wang 等^[22]通过溶胶凝胶法结合近年来新出现的 STEP (spinneret based tunable engineered parameters) 技术成功制备出了一维 TiO_2 纳米管。STEP 技术是近年来报道的依靠底层的旋转,将向外突出被挤出的液滴拉伸成微米/纳米级的纤维从而得到的细丝,它提供了独特的组合、间距、长度、半径(从 100 纳米到几微米)的可控性和可测量性,这个方法为制备一维的无机纳米材料提供了新的途径。

3 中空纳米纤维/纳米管的应用

中空纳米纤维/纳米管因为其优良的性能使其在很多方面都有应用,其中以光催化、气体传感器、电池和电容器为最主要的 3 个方面。

3.1 光催化

一维的 TiO_2 纳米管因为拥有独特的宽度可以提供大的表面积和双通道来实现电子分离的运输。电子的扩散速度在 TiO_2 纳米管上比在纳米粒子上快,并且,当纳米纤维的半径 $<150 \text{ nm}$ 的时候,由于它的电子空间区域构造会产生一个能级壁垒去影响再重组。所以 Liu 等^[23]利用单针头静电纺丝制备出了多孔的 TiO_2 纳米管,然后将其在紫外光照射下与 TiO_2 纳米纤维和 P25 进行染料降解的速率对比,最后发现,光催化的速率有了明显的提升。这是由于电子转移的电荷稳定性从金红石型向锐钛矿型转变会减慢再重组,同时, TiO_2 纳米管的光催化非常依赖 TiO_2 相和粒子的界面,小颗粒状的金红石型粒子和密切联系的锐钛矿型粒子对提升光催化起着至关重要的作用。Chang 等^[9]用同轴静电纺丝法制备出 TiO_2 中空纳米纤维,在紫外光照射下对 MB 的降解也同样证实了 TiO_2 纳米管的光催化效率高于固体 TiO_2 纳米纤维。不同的是, Lu 等^[24]将 WO_3 纳米粒子附着在 TiO_2 纳米管上,用紫外光和可见光分别照射,对比了 TiO_2 纳米纤维和单纯的 TiO_2 纳米管,发现在降解染料罗丹明 B 时速率都有了很大提高。

此外,不仅仅是在 TiO_2 纳米材料上的研究和对比,Zhu 等^[19] 成功用单针头静电纺丝制备出了 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的纳米管,对比 SnO_2 纳米管和 Fe_2O_3 纳米纤维,在紫外光照射下对罗丹明 B 也表现出了更优的光催化性能。

3.2 传感器

出于对生产安全或是生存环境的考虑,探测易燃或是有毒气体开始成为了新的备受关注的问题,由于氧化物半导体材料有着较高的环境敏感度、较快的响应和较稳定的性质,氧化物半导体材料随之应运而生。目前为止,对 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 、 In_2O_3 、 Fe_2O_3 研究得最多。

Cao 等^[18] 用同轴静电纺丝法制备出中空 SnO_2 纳米纤维,在 260°C 下能保持相对的稳定性并且能对乙醇有良好的感应探测能力。有报道对 SnO_2 也做了相应的研究,发现 SnO_2 传感器在 220°C 下能对体积分数 $(10 \sim 200) \times 10^{-6}$ 的四氯化碳进行探测,同时 SnO_2 纳米管传感器的响应度是固体纳米纤维的 2 倍。

单一的氧化物半导体材料并不能完全满足人们的要求,比如更高的敏感度、快速回应、更高的稳定性和可选择性、低能耗和易于大量收集等,所以出现了将氧化物与氧化物或与其他材料复合来探测其对气体感应的探究。有研究将 n 型半导体 Fe_2O_3 和 SnO_2 相结合,由于 Fe_2O_3 有高稳定性、低价和易于大量收集等常常被用于气体传感器的制造。在用单针头静电纺丝法得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 复合纳米管后,发现在 260°C 下是对甲苯探测的最优化温度,对甲苯的探测最低体积分数是 50×10^{-6} ,响应度是 2.0。最后,他们发现 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 复合纳米管制备的传感器对甲苯有长期的稳定性。Xu 等^[25] 制备出了 $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ 半径 250 nm、壳厚 20 nm 的复合纳米管,并且将银纳米粒子附着在其外壁上,然后对甲醛进行探测。研究发现,当附着的银纳米粒子为 10% 时纳米管气体传感器有最佳的性能,响应度几乎提升了 6 倍。它对甲醛的探测上同时展现出了很好的灵敏度,最低探测体积分数低至 9×10^{-9} 。Zhao 等^[26] 用静电纺丝制备出的 $\text{In}_2\text{O}_3/\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管,以 In_2O_3 为芯插入 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管中作为传感器对乙醇的探测中,对比单纯的 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管,由于 In_2O_3 超细的颗粒和 In_2O_3 与 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 界面的影响提升了感应度。

3.3 电池和电容器

染色敏化的太阳能电池(DSSCs)普遍应用 TiO_2

纳米粒子作为光电阳极,而目前已经开始有报道用电纺出的 TiO_2 纳米管/中空纳米纤维来代替纳米粒子,这是由于一维的纳米管一般在边界处都有少量的颗粒状和孔洞,这就使得提升了电荷的运输并降低了电子的再重组。He 等^[12] 用同轴静电纺丝法制备出 TiO_2 纳米管用于 DSSC 的光电阳极,通过比较发现,越短的 TiO_2 纳米管将会表现出越高的短周期流动和越好的染料装填效果。这是由于越短的 TiO_2 纳米管就会包裹得越发紧密,使得纳米管减少了空的区域。Ahn 等^[27] 也对太阳能电池做了研究,他们是将 TiO_2 纳米线装入多层的碳纳米管中。研究发现,装有 TiO_2 纳米线的碳纳米管作为电池电极时可以很快地通过 TiO_2 基体传递通过光照产生的电子,并且能抑制电子和染料或氧化还原对的电荷重组,并且使得装有 TiO_2 纳米线的多层碳纳米管复合材料的染色敏化的太阳能电池的性能有了相当的提升。

除了在光电转换上的应用,同时,在锂蓄电池的应用上也较为广泛。Tang 等^[4] 用单针头静电纺丝法制备出的 TiO_2 纳米中空纤维作为锂电池的阳极材料,通过实验发现,电池的容量和循环性能有了很大的提升。Sudeshna 等^[28] 用 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和 PVP、乙醇、冰醋酸等制备前驱体溶液,然后静电纺丝煅烧后得到一维的 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中空纤维作为锂电池的阳极,随后通过用热重分析、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电镜和比表面积测试,结果表明,中空结构的 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维在提升电极的循环稳定性和能力上有重要作用,在密度为 0.06C 时表现出 1 293 mAh/g 的高可逆容量和突出的稳定性,表明了 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中空纤维材料有望成为下一代锂离子电池的新的阳极材料。Luo 等^[29] 也在锂离子电池的阳极材料上进行了探究,通过静电纺丝制备出的多孔 ZnCo_2O_4 纳米管材料作为锂离子电池的阳极材料,该材料呈现出多晶型和在纳米管壁上包含交联的纳米晶型和纳米孔,这种特殊的结构非常有利于锂离子的快速传输。同时多孔 ZnCo_2O_4 纳米管材料也表现出了高稳定性、良好的循环性能和速率。Wang 等^[17] 用同轴静电纺丝法以硅为芯、中空碳纳米纤维为壳制备出的纳米复合材料作为锂电池的阳极材料,通过与单纯的硅纳米粒子作为电极,在 1、2、10、20 个循环作为比较。在一开始,纯硅材料的电极展现除了较高的容量,分别达到了 3 209、1 466 mAh/g,当最初的不可逆容量达到 54% 后,接着的循环性能大大减弱。对于硅-碳纳米管复合材

料,一开始的容量分别为 2 095、1 548 mAh/g(这可能是由于碳纳米管与电解液不可逆的反应导致),随后通过观察,其循环性能高于纯硅材料 20%,展现出了良好的可逆性。

此外,中空纳米纤维/纳米管还在超级电容器中也有一定的应用。Ren 等^[30]通过静电纺丝制备出了以中空 NiO/柠檬酸(CA)纳米纤维为超级电容器的材料,通过电化学性能的测试结果表明,电极是可逆的并且有很好的电化学可逆性;NiO/CA 纳米纤维作为超级电容器的材料展现出了大的电容量(336 F/g),是 NiO 电极的 2.5 倍;电化学的电阻测试显示 NiO/CA 纳米纤维的电阻很低。

4 结语

中空纳米纤维/纳米管有大的表面积和特殊的中空结构,在光催化、传感器/气体探测、电池电极、电容器等方面都有很广阔的应用前景。但由于目前不能大量地生产,从而导致其仅限于实验室的理论研究,不能够完全意义上地应用于工业和生活中。所以,在如何解决制造高效化和产业化上有待更多的研究。

参考文献

[1] Wei Shaohong, Zhou Meihua, Du Weiping. Improved acetone sensing properties of ZnO hollow nanofibers by single capillary electrospinning[J]. *Sensors and Actuators*, 2011, 160:753 - 759.

[2] Wei Shaohong, Zhang Yan, Zhou Meihua. Toluene sensing properties of SnO₂-ZnO hollow nanofibers fabricated from single capillary electrospinning[J]. *Solid State Communications*, 2011, 151:895 - 899.

[3] Zhang Zhenyi, Li Xinghua, Wang Changhua, *et al.* ZnO hollow nanofibers: Fabrication from facile single capillary electrospinning and applications in gas sensors[J]. *J Phys Chem*, 2009, 10:1 - 7.

[4] Tang Kun, Yu Yan, Mu Xiaoke, *et al.* Multichannel hollow TiO₂ nanofibers fabricated by single-nozzle electrospinning and their application for fast lithium storage[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 28:54 - 57.

[5] Dong Guoping, Xiao Xiudi, Peng Mingying, *et al.* Synthesis and optical properties of chromium-doped spinel hollow nanofibers by single-nozzle electrospinning [J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 2773 - 2782.

[6] 李珍,王军. 静电纺丝可纺性影响因素的研究成果[J]. *合成纤维*, 2008, (9):6 - 11.

[7] 刘芸,戴兴礼. 静电纺丝纤维形态及其主要影响因素[J]. *合成技术及应用*, 2005, 20(1):25 - 29.

[8] Christopher J, Buchko, Loui C, *et al.* Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films

[J]. *Polymer*, 1999, 40(26):7397 - 7407.

[9] Chang Wenkai, Xu Fujian, Mu Xueyan, *et al.* Fabrication of nanostructured hollow TiO₂ nanofibers with enhanced photocatalytic activity by coaxial electrospinning[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(4):2661 - 2668.

[10] Zhang X, Aravindan V, Suresh Kumar P, *et al.* Synthesis of TiO₂ hollow nanofibers by co-axial electrospinning and its superior lithium storage capability in full-cell assembly with olivine phosphate [J]. *Nanoscale*, 2013, 5:5973.

[11] Wang Xiaoxu, He Guangfei, Fong Hao, *et al.* Electron transport and recombination in photoanode of electrospun TiO₂ nanotubes for dye-sensitized solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, 1:1 - 26.

[12] He Guangfei, Wang Xiaoxu, Min Xi, *et al.* Fabrication and evaluation of dye-sensitized solar cells with photoanodes based on electrospun TiO₂ nanotubes[J]. *Materials Letters*, 2013, 106(5):115 - 118.

[13] Kang H, Zhu Y, Yang X, *et al.* A novel catalyst based on electrospun silver-doped silica fibers with ribbon morphology[J]. *Colloid Interface Sci*, 2010, 341(7):303 - 310.

[14] Patel A C, Li S, Yuan J M, *et al.* In situ encapsulation of horseradish peroxidase in electrospun porous silica fibers for potential biosensor applications[J]. *Nano Lett*, 2006, 6:1042 - 1046.

[15] Li J, Zhang H F, Shi Y P. Application of SiO₂ hollow fibers for Sorptive microextraction and gas chromatography-Mass spectrometry determination of organochlorine pesticides in herbal matrices[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 398(10):1501 - 1508.

[16] Akash Katoch, Sang Sub Kim. Synthesis of hollow silica fibers with porous walls by coaxial electrospinning method [J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(2):553 - 556.

[17] Wang Jiaqing, Yu Yan, Gu Lin, *et al.* Highly reversible lithium storage in Si (core)-hollow carbon nanofibers (sheath) nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2013, 5:2647.

[18] Cao Jing, Zhang Tong, Li Feng, *et al.* Enhanced ethanol sensing of SnO₂ hollow micro/nanofibers fabricated by coaxial electrospinning [J]. *New J Chem*, 2013, 37:2031.

[19] Zhu Chengquan, Li Yuren, Su Qing, *et al.* Electrospinning direct preparation of SnO₂/Fe₂O₃ heterojunction nanotubes as an efficient visible-light photocatalyst [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 575(6):333 - 338.

[20] Hao Shan, Liu Changbai, Liu Li, *et al.* Highly sensitive acetone sensors based on La-doped α -Fe₂O₃ nanotubes[J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 184(4):243 - 247.

[21] Inci Donmez, Fatma Kayaci, Cagla Ozgit-Akgun, *et al.* Fabrication of hafnia hollow nanofibers by atomic layer deposition using electrospun nanofiber templates [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2013, 559(2):146 - 151.

[22] Wang Ji, Hou Junbo, Michael W Ellis, *et al.* Organized long titanium dioxide nanofibers/nanotubes with controlled morphology using a sol-gel combined STEP technique [J]. *New J Chem*, 2013, 37:571.

应出现,使传质得到强化。

2 固体微粒强化

固体微粒强化气液传质过程的研究非常广泛,在一些领域中已经有应用。根据加入的微粒的大小,大致可以分为 2 类:微米级微粒,比如活性炭颗粒^[11]、空心玻璃微球、聚丙烯颗粒^[6]等;纳米级颗粒,主要是加入纳米粒子配成纳米流体^[12-13]。

Mena 等^[6]利用鼓泡塔考察了聚苯乙烯和空心玻璃微球固体颗粒对空气中氧气向水中传递过程的影响,结果表明,聚苯乙烯颗粒的加入对传质过程产生了消极影响。而对于空心玻璃微球,当颗粒的体积分数比较小时对传质系数有增大效果,随着体积分数的增加,反而对传质有抑制作用。作者提出 2 种可能的原因:第一,在低浓度时,液体黏度改变不大,但是会增强表面更新以及液膜的湍动,从而增大液相传质系数 k_L ,另一方面,固体微粒的加入会阻碍气泡聚并,增大了气液传质面积,综合以上原因,在低浓度时会增大总包传质系数 $k_L a$ 。当固体颗粒体积含量高的时候,一方面,液体黏度增大,表面更新减慢,并且在气液界面上会有固体颗粒,阻碍气体向液相传质,减小了传质系数 k_L ;另一方面,减小气含率,减小了气液比表面积。所以体积含量高的时候,传质被抑制。固体颗粒对总包传质系数的双重影响在其他文献中也有提到。Schmitz 等^[14]认为固体颗粒能够改善液体的混合和气体的分散,有利于传质效率的提高,并认为固含率是影响气液体系传质过程的主要因素之一。

李少刚等^[15]采用搅拌釜研究了 ZSM-5 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 对水吸收二氧化碳的增强作用。考察了气相浓度、初始压力和固含率对增强因子的

影响。结果表明,初始压力与气相浓度对吸收具有显著影响,增强因子随初始压力与气相浓度的增大而减小。固含率对增强因子的影响为,当固含率 $< 0.4 \text{ kg/m}^3$ 时,增强因子随固含率的增加迅速增大;当固含率 $> 0.4 \text{ kg/m}^3$ 时,增强因子的增加逐渐变缓并最终趋于恒定值。作者还提出了一个一维非均相传质模型并进行了理论求解,模拟预测值和实验结果吻合良好。

Qian 等^[16]考察了在单乙醇胺吸收 CO_2 的过程中加入活性炭微粒来强化吸收过程,实验结果显示,活性炭可以最大提升 10% 的吸收率。Alper 等^[11]在 Na_2S 水溶液吸收 CO_2 过程加入活性炭,结果发现,增强因子可以达到 1.6。

唐忠利等^[12]选择以无水乙醇为基液,加入粒径各为 5、25、60 nm 的 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 和 TiO_2 纳米粒子,通过 CO_2 鼓泡吸收实验来分析纳米流体对纳米流体强化 CO_2 鼓泡吸收的影响。实验结果显示,纳米粒子的加入对气液吸收过程具有强化作用,纳米流体强 CO_2 吸收的机理可归纳为纳米粒子的加入引发了基液内部的微对流,提高了基液的扩散性能,引入了传输效应,抑制了气泡的聚并,增加了 CO_2 在流体中的气含率,进而强化了 CO_2 在纳米流体中的吸收速率。

Kim 等^[13]用自行设计的光学系统测试了加入 3 种纳米粒子 [Cu (50 nm)、 CuO (47 nm) 和 Al_2O_3 (33 nm)] 之后水对氨的泡状吸收情况,并考察了氨水溶液的初始浓度和质量分数等因素对氨泡状吸收效果的影响。他们分别测试了质量分数为 0.01%、0.05% 和 0.10% 的 3 种颗粒与质量分数为 0、0.8%、14.3% 和 18.7% 的 4 种初始氨水组合的 12 种情况下氨的泡状吸收,并且定义加入纳米颗粒之

(上接第 26 页)

- [23] Liu Bitao, Peng Lingling. Facile formation of mixed phase porous TiO_2 nanotubes and enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 571 (3): 145 - 152.
- [24] Lu Bingan, Li Xiaodong, Wang Taihong, *et al.* WO_3 nanoparticles decorated on both sidewalls of highly porous TiO_2 nanotubes to improve UV and visible-light photocatalysis [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3900 - 3906.
- [25] Xu Lin, Xing Ruiqing, Song Jian, *et al.* ZnO-SnO_2 nanotubes surface engineered by Ag nanoparticles: Synthesis, characterization, and highly enhanced HCHO gas sensing properties [J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 2174 - 2182.
- [26] Zhao Changhui, Zhang Guozhi, Han Weihua, *et al.* Electrospun $\text{In}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterostructure nanotubes for highly sensitive gas

sensor applications [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 6491 - 6497.

- [27] Ji Young Ahn, Ji Hoon Kim, Kook Joo Moon, *et al.* Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into TiO_2 nanowires for enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells via highly efficient electron transfer [J]. *Solar Energy*, 2013, 92: 41 - 46.
- [28] Sudeshna Chaudhari, Madhavi Srinivasan. 1D hollow- Fe_2O_3 electrospun nanofibers as high performance anode material for lithium ion batteries [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 23049 - 23056.
- [29] Luo Wei, Hu Xianluo, Sun Yongming, *et al.* Electrospun porous $\text{Zn-Co}_2\text{O}_4$ nanotubes as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8916 - 8921.
- [30] Ren Bo, Fan Meiqing. Hollow NiO nanofibers modified by citric acid and the performances as supercapacitor electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 92 (1): 197 - 204. ■