

采用层层组装技术制备 TiO_2 中空纳米纤维膜催化剂

Fabrication of TiO_2 Hybrid Hollow Nanofibrous Photocatalyst
by Electrostatic Layer by Layer Technique

潘 超¹, 董 丽², 汪 静¹, 顾忠泽³

(1 大连水产学院 理学院, 辽宁 大连 116023; 2 大连民族学院 理学院,
辽宁 大连 116023; 3 东南大学 生物电子学国家重点实验室, 南京 210096)

PAN Chao¹, DONG Li², WANG Jing¹, GU Zhong-ze³

(1 College of Science, Dalian Fisheries University, Dalian 116023, Liaoning China;

2 College of Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116023, Liaoning, China;

3 State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096, China)

摘要: 采用静电纺丝技术和层层组装技术制备了聚电解质/ TiO_2 复合中空纳米纤维。以电纺聚苯乙烯纤维为模板, 聚电解质交替吸附在纤维表面, 再用有机溶剂溶掉 PS 纤维模板获得多层聚电解质中空纤维。纤维的平均直径和壁厚能通过模板和吸附层数很好的得到控制。在对比 P25 TiO_2 和 TiO_2 中空纤维对亚甲基蓝的光催化性能实验中, 发现 TiO_2 中空纤维具有更好的光催化性能。 TiO_2 /聚电解质复合中空纳米纤维有望应用于光催化, 可控药物释放等。

关键词: 层层组装; TiO_2 ; 聚电解质; 中空纤维; 光催化

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0145-05

Abstract: Hybrid multilayered hollow nanofibers composed by TiO_2 / polyelectrolyte (PE) have been prepared by a combination of electrospinning method and Layer-By-Layer (LBL) technology. Polystyrene (PS) was electrospun into nanofibrous mats, which was employed as templates to self-assembly multilayered polyelectrolytes (PE) on the surface. Hybrid multilayered hollow nanofibers were obtained after the template PS were selectively removed. The results show that the average diameter of the hollow nanofibers and the wall thickness can be well controlled by the template as well as the numbers of the coating layers. When comparing with other nanostructured TiO_2 materials such as commercial TiO_2 nanoparticles (P25, Degussa) and TiO_2 films, the hollow TiO_2 /PE hybrid nanofibers exhibited higher photocatalytic activities. Such hollow nanofibers have potential applications in a wide field, for example, catalysts, controlled release medicine and so on.

Key words: layer by layer; TiO_2 ; polyelectrolyte; hollow fiber; photocatalytic

TiO_2 作为高性能催化剂的应用已经被广泛的研究。研究表明: TiO_2 的晶粒大小, 形状, 相组成或表面修饰以及其它成分的掺杂对其性质、功能有显著的影响。对比常规的 TiO_2 光催化膜, 纳米纤维具有巨大的比表面积和 3D 开放的孔结构, 使得光催化位点更多, 因而具有更高的催化活性^[1-3]。

静电纺丝法是制备纳米纤维最直接有效的方法, 由于其操作过程简单, 设备廉价, 材料来源广泛, 近几年来, 得到了很大的研究进展。目前采用静电纺丝法制备纳米纤维的高聚物已有 600 多种^[4]。中空纳米纤维相比于实体纤维具有更大的比表面积, 因而具有更

广泛的应用前景, 如药物释放^[5,6], 化学传感器^[7]等。目前文献报道中制备中空纤维的方法已有同轴电纺法^[8]、溶胶-凝胶法^[3]和层层组合法^[9]。同轴电纺的原理与传统的电纺相同, 只是在装置上进行改进, 它采用两个同轴毛细管, 分别装上不互溶的两种液体, 在电场作用下同时喷出, 溶掉内核得到中空纤维。Xia^[10]等采用此方法得到 TiO_2 中空纤维。溶胶-凝胶法, 是以电纺纤维为模板, 纤维表面包裹有机前驱体溶胶, 在空气中水解缩聚, 经焙烧得到无机中空纳米纤维。R. A. Caruso^[11]报道采用此方法得到 TiO_2 多孔中空纤维。最后一种方法是采用层层组装技术, 它是指采用

纳米或微米级的带电微球为模板,在微球表面交替吸附聚电解质,利用异种电荷之间静电吸引产生驱动力,在微球表面形成多层聚电解质膜,最后溶掉微球模板得到聚电解质中空微球。采用与此类似的方法,Pan^[12]等报到了采用聚苯乙烯纤维为模板,在外层分别吸附聚电解质(PAH, PSS)和多壁碳纳米管,最后溶掉聚苯乙烯,得到了多壁碳纳米管增强型聚电解质复合中空纳米纤维管。Kerstin Müller^[13]采用类似的方法制备了聚电解质、(PAH, PSS)、DNA 和 PE/ Au 纳米粒子多种复合中空纤维,但得到的中空纤维均出现塌陷。

本工作以静电纺丝技术得到 PS 纤维模板,再采用层层组装技术在纤维表面吸附聚电解质和 TiO₂ 纳米粒子,最后用 DMF 溶掉 PS 纤维得到了完整的 TiO₂/聚电解质复合中空纤维,很好的解决了塌陷问题,这在文献报道中还未发现。同时,采用亚甲基蓝体系对 TiO₂ 中空纤维的光催化性能进行了评测。

1 实验

1.1 试剂

聚苯乙烯($M_w = 185\,000\text{ g/mol}$),扬子石化。N,N-二甲基甲酰胺,四氢呋喃,甲苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。聚苯乙烯磺酸盐(Poly(styrenesulfonate, sodium salt), PSS, $M_w = 70\,000\text{ g/mol}$),聚丙烯氯化铵(Poly(allylamine hydrochloride), PAH, $M_w = 70\,000\text{ g/mol}$),Aldrich。氯化钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心。6% TiO₂ 溶胶粒子(锐钛矿晶型),pH=0.76,直径为 20nm。

1.2 聚苯乙烯前驱体溶液的制备

称取 1g 聚苯乙烯(PS)结晶颗粒物置于 20mL 锥形瓶中,加入 9.8mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)混合溶剂于锥形瓶中,室温搅拌 3h,制得喷丝用 PS 溶液。

1.3 PS 纳米纤维的制备及表面修饰

首先把 3mL PS 溶液吸入到带有 5# 不锈钢针头

的 5mL 玻璃注射器中,调整针尖到接收装置的距离为 18.5cm,针尖接高压电源正极,接收装置接电源负极,喷射电压为 12kV,推进速度为 1mL/h。PS 液滴在电场力的作用下在针尖口形成 Taylor 锥。当电场达到并超过喷射的临界电压时,聚合物液滴将最终克服表面张力而形成喷射细流。细流在喷射过程中,溶剂挥发,纤维固化,并最终沉积在收集装置上,得到不同纤维直径和表面形貌的 PS 纤维。然后将 PS 纤维放置在浓硫酸中浸泡 24h,取出,蒸馏水冲洗直至洗液成中性。再将纤维置于真空干燥器中恒温 70℃干燥 5h,待用。

1.4 TiO₂/(PAH/PSS)复合中空纳米纤维的制备

图 1 为采用静电纺丝技术结合层层组装技术制备中空纤维原理图。将表面带有负电荷的 PS 纤维置于 PAH 溶液中,静止吸附 10min。然后蒸馏水冲洗,将纤维置于 PSS 溶液中,静止吸附 10min。蒸馏水冲洗,再放置在 PAH 溶液中,如此反复多次,得到所需的目标层数(a)。然后将吸附有多层聚电解质的纤维放置在 TiO₂ 溶胶液中(b),得到 PS/TiO₂/(PAH/PSS)微纳结构纤维。最后,采用有机溶剂溶掉 PS 纤维模板得到 TiO₂/(PAH/PSS)_n(n:聚电解质层数)复合中空纳米纤维(c)。

1.5 光催化性能测试

光催化性能测试在自制光催化装置内进行,反应器外壳由耐热玻璃构成,磁力搅拌器控制溶液对流速度,热电偶控制溶液反应温度。光源采用光照强度为 1.0 mW/cm² 的紫外灯。紫外-可见光谱仪测试亚甲基蓝溶液浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/(PAH/PSS)吸附前后纤维形貌

图 2 为吸附 TiO₂/(PAH/PSS)前后纤维形貌对比图。图 2a 纤维表面平滑纤维之间没有粘连,纤维平均直径为 700nm。图 2b 为吸附 TiO₂/(PAH/PSS)₆

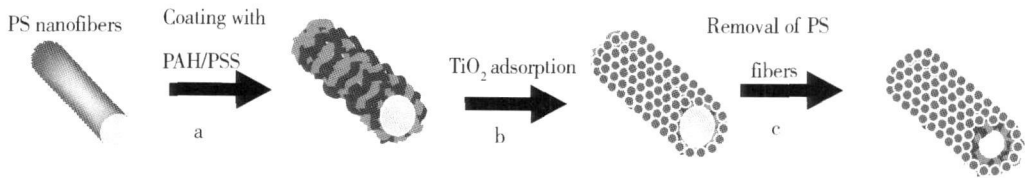


图 1 层层组装技术(LbL)制备复合(PAH/PSS)/TiO₂中空纳米纤维的原理图

(a) PAH 和 PSS 自组装在 PS 纤维表面; (b) TiO₂ 纳米粒子的吸附; (c) 有机溶剂除去 PS 纤维模板得到 (PAH/PSS)/TiO₂ 中空纳米纤维

Fig 1 Scheme of the preparation of the TiO₂/(PAH/PSS) hollow fibers

(a) LbL assembly of PAH and PSS on PS fibers; (b) absorption of TiO₂ nanoparticles;

(c) dissolution of the PS fibers with organic solution to obtain TiO₂/(PAH/PSS) hollow fibers

纤维形貌图, 图中可以看到纤维表面很粗糙, 纤维之间出现粘连结构。对比两图可以发现, 纤维直径从吸附

前的 700nm 增加到 800nm, 这是由于聚电解质/TiO₂ 的吸附增加了直径尺寸。

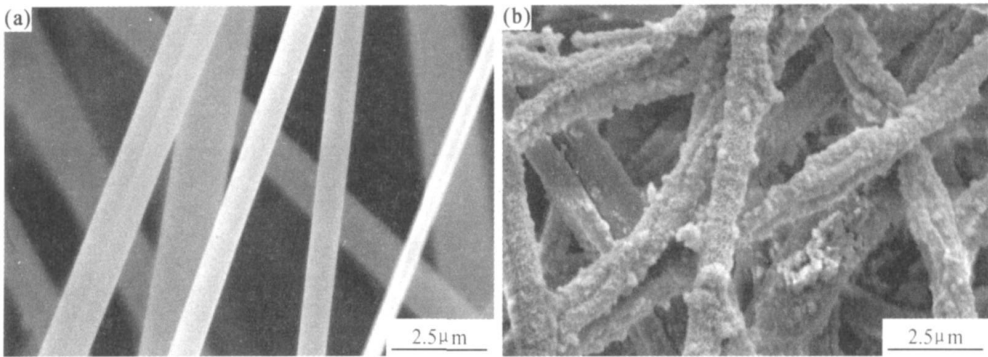


图 2 PS 纤维形貌 SEM 图

(a) 未吸附 TiO₂/(PAH/PSS); (b) 吸附 TiO₂/(PAH/PSS)

Fig 2 SEM image for PS fibers uncoated by (a) coated (b) by TiO₂/(PAH/PSS)

2 2 纤维表面 XPS 表征

图 3 为 PS/TiO₂/(PAH/PSS) 纤维表面 XPS 光谱图, 从图中可明显地看到 C, O, Ti 的吸收峰, 分别对应 C1s 284.6 eV, O1s 530.95eV, Ti2p 459.1eV, 这证明纤维表面含有 C, O 和 Ti 元素。进一步放大 Ti 的特征峰, 在谱图上出现了 Ti 的两个明显吸收峰, 分别为 Ti2P 1/2 453.4eV 和 Ti2P 3/2 459.1eV, 间距 5.7eV, 这证明 TiO₂ 粒子已吸附在纤维表面。

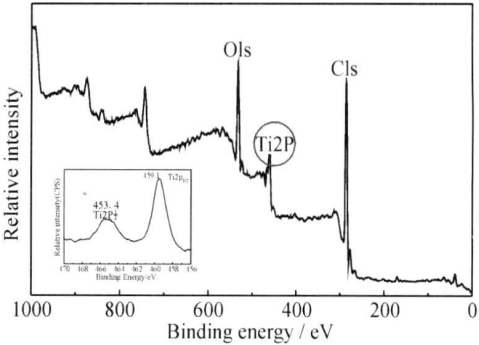


图 3 PS/TiO₂/(PAH/PSS) 纤维表面 XPS 光谱图

Fig 3 XPS spectra of the TiO₂nanoparticles coated on the fibers

2 3 吸附条件对中空纤维形貌的影响

2 3 1 PS 纤维直径对中空纤维形貌的影响

如图 4 所示, PS 纤维直径分别采用 2000, 1000, 500nm, 所有纤维表面均吸附 3 层(PAH/PSS)/TiO₂。图 4a 为 PS 纤维直径 2000nm, 从图中可以看到溶核后纤维全部塌陷, 呈现扁平“缎带”形貌。减小纤维直径到 1000nm, 如图 4b 所示纤维仍旧呈塌陷、扁平“缎带”形貌。这是由于直径减小纤维曲率相应的减小, 因而在相同大气压力下, 曲率大的也就是直

径大的中空纤维更容易塌陷, 而曲率小的不容易塌陷。图 4c 验证了上述说法, 当纤维直径减小到 500nm, 中空纤维未出现破壁现象, 呈现很好的中空结构。因此, 纤维模板的直径在相同吸附聚电解质层数的情况下直接影响中空纤维形貌。

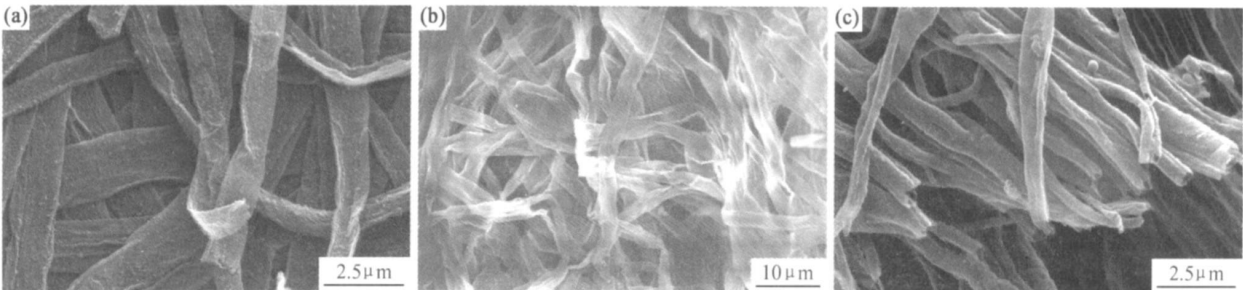


图 4 不同 PS 纤维直径溶核后中空纤维 SEM 图

(a) 2000nm; (b) 1000nm; (c) 500nm

Fig 4 SEM images of the hollow nanofibers with different diameter of PS fibers template

(a) 2000nm; (b) 1000nm; (c) 500nm

2.3.2 除核溶剂对中空纤维形貌的影响

本实验中选择三种聚合物作为溶核试剂。所得到的中空纤维形貌如图 5 所示, 图 5a 为 DMF 溶解 PS 纤维 SEM 图, 从图中纤维断面可以看出纤维具有很好的中空结构, 没有塌陷产生。图 5b 为采用 THF 作为溶核试剂除掉 PS 纤维形貌图, 所得到的中空纤维也保持比较好的纤维形貌, 但纤维局部有塌陷。采用低极性的甲苯做溶剂溶解 PS 纤维结果如图 5c 所示, 图中很少一部分纤维断面呈中空结构, 大部分出现塌陷现象。对比三种不同的溶剂溶核效果, 不难发现

DMF 溶解效果最好, 得到的纤维最完美, THF 次之, 而甲苯最不好, 纤维出现塌陷结构。导致上述结果的原因是溶剂的极性, 聚苯乙烯为弱极性聚合物, 而在上述三种溶剂中甲苯的极性最弱按照“相似相容”原理, 甲苯对聚苯乙烯纤维的溶解性最好, 溶出最快速完整, 但溶出速度快的同时放热也最迅速, 这可能导致纤维受热迅速膨胀、破裂, 随着溶解的完成, 纤维壁塌陷。而 DMF 溶剂极性最强, 对 PS 纤维的溶解性也最差, 溶出过程非常的缓慢, 因此放热也很缓慢, 这样就有利于热量导出, 因而纤维壁膨胀缓慢, 不会破裂, 因此, 纤

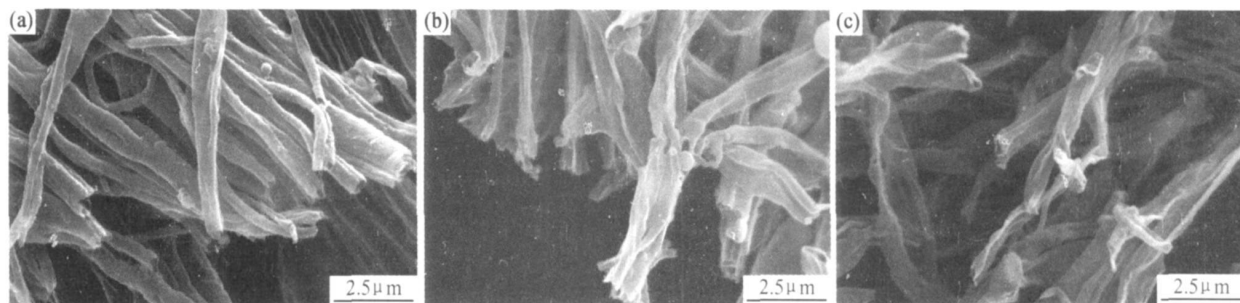


图 5 不同溶核溶剂对纤维形貌影响 SEM 图

(a) 二甲基甲酰胺; (b) 四氢呋喃; (c) 甲苯

Fig 5 SEM images of the obtained (PAH/PSS)/TiO₂ HNFs with different extraction solution

(a) DMF; (b) THF; (c) toluene

维呈现完美的中空结构。

2.3.3 吸附层数对纤维形貌的影响

纤维形貌如图 6 所示, 图 6a 吸附单层聚电解质/TiO₂, 可以看到纤维表面出现破裂。这是由于 PS 纤维膜板分解产生的渗透压导致纤维膨胀, 超过纤维壁所能承受的极限时会使纤维壁破裂。吸附三层聚电解质/TiO₂ 纤维形貌如图 6b 所示, 断面显示纤维呈中空结构, 对比图 6a 未出现断壁结构, 这说明吸附三层后断壁现象得到了比较好的解决, 但同时也观察到纤维有部分坍塌结构, 说明三层吸附后虽改善了断壁现象但壁还不足以抗拒溶核过程中的渗透压, 因而出现塌陷结构。增加吸附层数如图 6c 所示, 吸附 6 层后纤维结构明显的发生了改变, 未出现断壁和塌陷现象呈现很好的中空结构, 纤维直径 700nm, 内径 400nm, 壁厚 150nm。同时对比图 6a, 可以观察到纤维表面变得粗糙, 纤维直径增加, 之所以会有上述现象, 可以认为: 纤维壁厚随着吸附层数的增加而增加, 必然导致纤维直径的增加, 另一方面纤维表面电荷密度也会不同程度的提高, 因而导致吸附 TiO₂ 纳米粒子数量的增加。进一步增加吸附层数到 12 层, 如图 6d 所示, 纤维直径和形貌均发生了变化, 纤维断面呈现完美的中空结构。纤维直径增加到 800nm, 壁厚增加到 200nm。同时还

观察到纤维表面比图 6c 更粗糙, TiO₂ 粒子数量也进一步增加。

2.4 光催化降解亚甲基蓝溶液性能评价

中空 PE/TiO₂ 纳米纤维膜的光催化活性采用亚甲基蓝溶液进行评测。分别对比了无催化剂、自制 TiO₂ 膜、商业 P25TiO₂ 粒子薄膜和中空 PE/TiO₂ 纳米纤维膜的光催化活性, 其结果如图 7 所示。紫外光照射 50min 后, 中空 PE/TiO₂ 纳米纤维膜的催化条件下(曲线 d), 亚甲基蓝在 664nm 处的特征吸收峰基本消失了, 同时溶液由蓝色变至无色, 说明亚甲基蓝已被完全降解。而对于其他两种光催化剂, 在相同的光催化时间内, P25 要好于 TiO₂ 膜的光催化效果, 但相比于中空 PE/TiO₂ 纳米纤维, 光催化效果都有所下降。这说明中空 PE/TiO₂ 纳米纤维的光催化效果远远好于上述两种催化剂。其原因分析可能是由于这是由于中空 PE/TiO₂ 纳米纤维具有更大的比表面积(比表面积: 200m²/g, 平均孔径: 9nm) 和 3D 开放结构, 因而具有更大的光催化面积和反应位点。而比表面积的增加对于提高光催化效果具有重要的作用。同时聚电解质具有更好的电子传输效率, 有效的减少了光生空穴-电子的复合几率, 因而使得中空纤维表面的 TiO₂ 纳米粒子在高浓度的光生空穴条件下具有更高的光氧化作用。

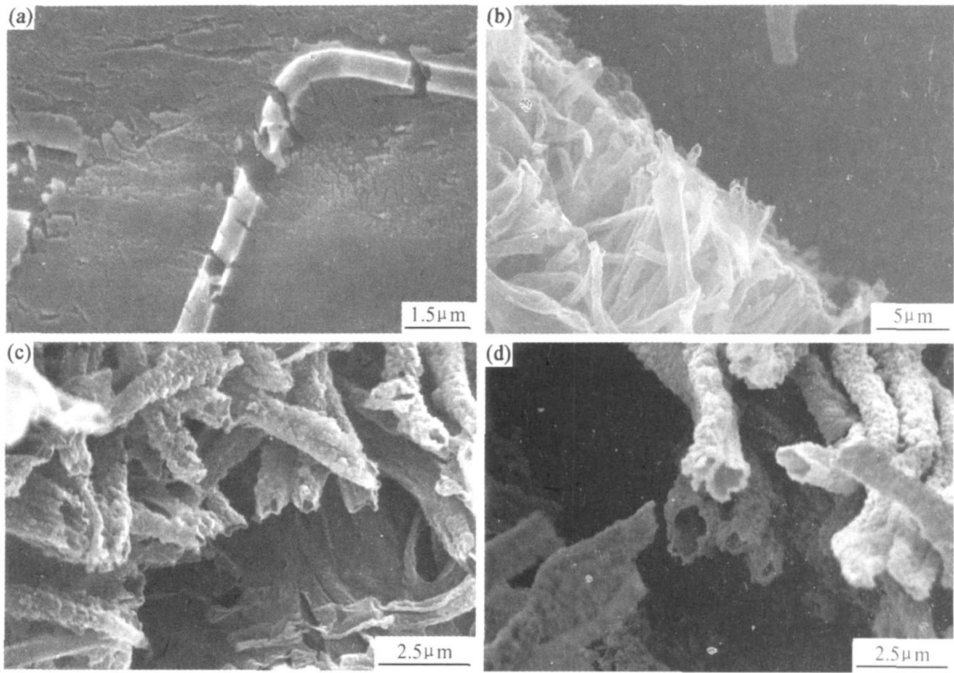


图 6 吸附层数对纤维形貌影响 SEM 图 (a) 1 层; (b) 3 层; (c) 6 层; (d) 12 层

Fig 6 SEM images of the obtained (PAH/PSS) /TiO₂ HNFs with different coated layer after the dissolution of the PS fiber templates (a) 1; (b) 3; (c) 6; (d) 12

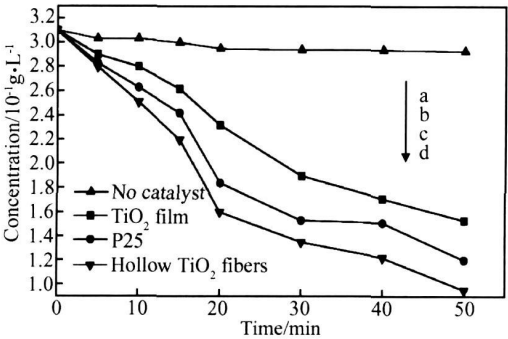


图 7 紫外光照射下的不同光催化剂对亚甲基蓝的催化效果图

Fig 7 Time courses for UV photodegradation of methylene blue soluble (a) without photocatalyst; (b) TiO₂ films; (c) commercial P25; (d) hollow PE/TiO₂ hybrid nanofibers

3 结论

- (1) 采用静电纺丝技术与 LbL 技术相结合制备 TiO₂/(PAH/PSS) 复合中空纳米纤维。
- (2) 考察了多种实验参数对中空纤维形貌的影响, 结果表明膜板纤维直径和吸附层数对中空纤维形貌具有很大的影响。
- (3) 对 TiO₂/(PAH/PSS) 复合中空纳米纤维的光催化性能作了评测, 对比其他材料的 TiO₂ 催化剂, TiO₂/(PAH/PSS) 复合中空纳米纤维具有更好的光催化性能。

参考文献

[1] LIU S M, GAN L M, LIU L H, et al. Synthesis of single crystalline TiO₂ nanotubes [J]. Chem Mater, 2002, 14: 1391 – 1397.

[2] ZHANG L, YU J C. A sonochemical approach to hierarchical porous titania spheres with enhanced photocatalytic activity [J]. Chem Commun, 2003, 2078: 46– 51.

[3] ZHAN S H, CHEN D R, JIAO X L, et al. Long TiO₂ hollow fibers with mesoporous walls: sol gel combined electrospun fabrication and photocatalytic properties [J]. J Phys Chem B 2006, 110: 11199– 11204.

[4] (a) HUANG JIN 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, 222– 226. (b) LI D, WANG Y L, XIA Y N. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays [J]. Nano Lett, 2003, 3: 1167– 1171.

[5] ABIDIAN M R, KIM D H, MARTIN D C. Conducting-polymer nanotubes for controlled drug release [J]. Adv Mater, 2006, 18: 405– 409.

[6] ZHANG Y Z, WANG X, FENG Y, et al. Coaxial electrospinning of (fluorescein isothiocyanate-conjugated bovine serum albumin)-encapsulated poly(ε-caprolactone) nanofibers for sustained release [J]. Biomacromolecules, 2006, 7: 1049– 1057.

[7] WANG X Y, KIM Y G, DREW C, et al. Structure of peptides investigated by nanopore analysis [J]. Nano Lett, 2004, 4: 1273 – 1277.

增大至 $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 次级枝晶进一步生长相互交织, 形貌几乎不再随 SDS 浓度的增大而变化。由于枝状晶体的生长机理非常复杂, SDS 是一种表面活性剂, 它在铜的枝状晶体的形成过程中所起的作用还不是很清楚, 仍需要进一步的研究。

3 结论

(1) 以十二烷基硫酸钠(SDS)为添加剂, 采用恒电位电化学沉积方法, 成功地制备了面心立方晶相、尺寸达微米级的枝状晶体铜。

(2) 通过考察实验参数对枝晶铜形貌的影响, 研究枝状晶体铜的形成过程, 发现枝晶的生长经历了成核-生长-再生长的过程。

(3) 表面活性剂辅助的电化学方法操作简单、实验条件温和、易控制, 是一种有效的合成方法, 有望应用于制备其他各种金属的枝晶结构。

参考文献

- [1] LI Q, YAM V W W. High yield synthesis of selenium nanowires in water at room temperature[J]. Chem Commun, 2006, 9: 1006–1008.
 - [2] CAO X B, XIE Y, ZHANG S, et al. Ultra-thin trigonal selenium nanoribbons developed from series wound beads[J]. Adv Mater, 2004, 16: 649–653.
 - [3] REN L, ZHANG H, TAN P, et al. Hexagonal selenium nanowires synthesized via vapor-phase growth[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 4627–4630.
 - [4] FANG X S, YE C H, ZHANG L D, et al. Twinning-mediated
-
- (上接第 149 页)
- [8] (a) LOSCERTALES I G, BARRERO A, MARRQUEZ M, et al. Electrically forced coaxial nanojets for one step hollow nanofiber design[J]. J AM CHEM SOC, 2004, 126: 5376–5377. (b) ZHANG Y Z, HUANG Z M, XU X J, et al. Preparation of core-shell structured PCL-gelatin bi-component nanofibers by coaxial electrospinning[J]. Chem Mater, 2004, 16: 3406–3410. (c) WANG M, YU J H, KAPLAN D L, et al. Production of submicron diameter silk fibers under benign processing conditions by two fluid electrospinning[J]. Macromolecules, 2006, 39: 1102–1107.
 - [9] (a) DING B, LIC R, FUJITA S, et al. Layer-by-layer self-assembled tubular films containing polyoxometalate on electrospun nanofibers[J]. Colloid Surface A, 2006, 284: 257–262. (b) DING B, KIM J, KIMURA E, et al. Layer-by-layer structured films of TiO_2 nanoparticles and poly(acrylic acid) on electrospun nanofibers[J]. Nanotechnology, 2004, 15: 913–917.
 - [10] LI D, XIA Y N. Fabrication of titania nanofibers by electrospinning[J]. Nano Lett, 2003, 3: 555–560.

growth of Al_2O_3 nanobelts and their enhanced dielectric responses[J]. Adv Mater, 2005, 17: 1661–1665.

- [5] 仲维卓, 华素坤. 负离子配位多面体生长基元与枝蔓晶的形成[J]. 人工晶体学报, 2002, 31: 240–244.
- [6] 蔡英文, 苏俊义, 李建国, 等. 约束凝固枝晶尖端扩散场的 Zener 近似因子[J]. 西安交通大学学报, 1998, 32(10): 43–46.
- [7] WANG D H, LUO H M, KOU R, et al. A general route to macroscopic hierarchical 3D nanowire networks[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 6169–6173.
- [8] WANG P, ZHAO Y, WANG G, et al. Novel growth mechanism of single crystalline Cu nanorods by electron beam irradiation[J]. Nanotechnology, 2004, 15: 218–222.
- [9] WENG Y Y, SI J W, GAO W T, et al. Noise-reduced electroless deposition of arrays of copper filaments[J]. Physical Review E, 2006, 73: 051601/1–051601/6.
- [10] MU C, YU Y, WANG R, et al. Uniform metal nanotube arrays by multistep template replication and electrodeposition[J]. Adv Mater, 2004, 16: 1550–1553.
- [11] WANG X W, FEI G T, XU X J, et al. Size-dependent orientation growth of large-area ordered Ni nanowire arrays[J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 24326–24330.
- [12] ZHOU Q, LIU X, ZHAO Y, et al. Single crystal tin nanorod arrays electrodeposited by a soft template[J]. Chem Commun, 2005, 39: 4941–4942.

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划资助项目(90606005)

收稿日期: 2008-06-20; 修订日期: 2008-08-21

作者简介: 陶菲菲(1979—), 女, 博士, 讲师, 主要从事纳米功能材料和电化学技术的研究, 联系地址: 浙江省绍兴市环城西路 508 号绍兴文理学院化学化工学院(312000)。E-mail: ftingtao@gmail.com

- [11] CARUSO R A, SCHATTKA J H, GREINER A. Dioxide tubes from sol-gel coating of electrospun polymer fibers[J]. Adv Mater, 2001, 13: 1577–1579.
- [12] PAN C, GE L Q, GU Z Z. Fabrication of multi-walled carbon nanotube reinforced polyelectrolyte hollow nanofibers by electrospinning[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 3271–3277.
- [13] MILLER K, QUINN J F, JOHNSTON A P R. Polyelectrolyte functionalization of electrospun fibers[J]. Chem Mater, 2006, 18: 2397–2403.

基金项目: 国家自然科学基金(50773010, 60121101); 江苏省科学技术厅基金(BK2006509); 大连水产学院引进人才博士启动基金(015627)

收稿日期: 2008-07-05; 修订日期: 2008-08-15

作者简介: 潘超(1976—), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向为功能纳米纤维材料的制备与性能研究, 联系地址: 辽宁省大连市沙河口区黑石礁街 52 号(116023)。E-mail: pcgy2004@yahoo.com.cn