

AZO@C 柔性纳米纤维的 制备与性能

Preparation and Properties of Flexible
AZO@C Nanofibers

马 慧^{1,2}, 高 强^{1,2,3}, 夏永辉², 刘婉婉^{1,2}, 葛明桥^{1,2}

(1 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122;

2 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 3 聚合物

分子工程国家重点实验室(复旦大学), 上海 200438)

MA Hui^{1,2}, GAO Qiang^{1,2,3}, XIA Yong-hui²,

LIU Wan-wan^{1,2}, GE Ming-qiao^{1,2}

(1 Key Laboratory of Eco-textiles (Ministry of Education), Jiangnan

University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2 College of Textile &

Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 3 State

Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan

University, Shanghai 200438, China)

摘要: 以聚乙烯醇(PVA)为原料,成功制备了新型掺铝氧化锌包覆碳结构(AZO@C)的柔性纳米纤维。首先通过静电纺丝制备 PVA 初生纳米纤维,经过热处理工艺提高纳米纤维的耐水性,然后采用水热合成法在其表面包覆一层锌铝氢氧化物,再经过在 500℃高温条件下烧结,PVA 表面包覆的锌铝氢氧化物发生脱水反应形成致密的掺铝氧化锌(AZO)纳米粒子,同时 PVA 纳米纤维在高温煅烧中被炭化,形成一种新型 AZO@C 纳米复合材料。采用红外光谱(FT-IR)、热重分析仪(TGA)、扫描电镜(SEM)等对纳米纤维结构与性能进行测试及表征, AZO@C 纳米纤维的平均直径为(320±45)nm。并通过太阳光下降解甲基橙实验证明了 AZO@C 柔性纳米纤维的光催化降解性能。

关键词: 纳米纤维;中空;柔性;掺铝氧化锌

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000710

中图分类号: TQ638 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)01-0119-06

Abstract: A new type of environmental-friendly flexible nanofibers of aluminum doped zinc oxide (AZO) coated carbon (AZO@C) was successfully prepared by using polyvinyl alcohol (PVA) as raw materials. The as-spun PVA nanofibers were prepared *via* electrospinning and its water resistance was greatly improved after heat-treatment. Then, the PVA nanofibers with a layer of zinc aluminum hydroxide on the surface were synthesized by hydrothermal method. Thereafter, new AZO@C composite nanofibers was produced after sintering at 500℃ to the carbonization of PVA nanofibers and the dehydration of zinc aluminum hydroxide to form AZO nanoparticles. The structure and properties of the samples were characterized by Fourier-transform infrared spectrometer (FT-IR), thermal gravimetric analyzer (TGA) and scanning electron microscope (SEM). The average diameter of the AZO@C nanofibers is (320±45)nm. The photocatalytic property of the resultant composite fibers is demonstrated by degrading methyl orange under solar light.

Key words: nanofiber; hollow; flexible; AZO

一维纳米材料主要包括纳米球、纳米棒、纳米线、纳米管、纳米纤维等^[1-3],其中,纳米纤维因其具有大的比表面积^[4]和轻质等优点^[5-6],在光催化、传感器、气敏探测、电池电极、电容器、生物医药及仿生等领域具有

广阔的应用前景^[7-10]和潜在价值,也成为目前研究热点^[11-12]。制备纳米纤维的方法有很多,主要包括同轴静电纺丝法、电纺纤维模板法^[13-15]以及单轴静电纺丝法。曹厚宝^[16]以氯化亚锡(SnCl₂·H₂O)和钛酸异丙

酯(TiP)为原料,采用同轴静电纺丝法制备具有皮芯结构的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米纤维,并探究了包覆层及其厚度对染料敏化太阳电池性能、催化性能和发光性能的影响。该方法制备工艺简单,但是对同轴静电纺丝机的精度要求特别高。Donmez 等^[17]采用静电纺丝方法制备尼龙 66 纳米纤维,再通过原子层沉积法在其表面包覆一层二氧化铪(HfO_2),经过 500°C 的高温烧结处理去除尼龙纳米纤维后,制得中空 HfO_2 纳米纤维。采用模板法制备纳米纤维存在制备效率低、成本高或工艺难控等问题。Wei 等^[18]以醋酸锌、氯化锡及聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为原料,采用单针头静电纺丝法制备出复合纳米纤维,经过高温烧结处理去除 PVP 后制备出 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 纳米纤维,可用于检测甲苯含量。

静电纺丝制备纳米纤维在光催化降解方面的应用,深受研究人员的青睐。胡明江^[19]制备了 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 复合纳米纤维,并探究了对醛酮的吸附强度和光电化学特性的影响。结果表明 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 复合纳米纤维具有较强的光催化降解醛酮类污染物的能力。胡美玲^[20]以钛酸四丁酯为原料,分别制备 Zn-TiO_2 和 Mn-TiO_2 纳米纤维并探究其光催化性能,结果表明当 Zn^{2+} 的掺杂量为 2%(质量分数)时, Zn-TiO_2 纤维具有较好的光催化降解性能,且优于 Mn-TiO_2 纤维。此外,纳米纤维由于长径比较大,有利于产品的回收,减少了二次污染,因此纳米纤维在光催化方面具有很大的发展潜力^[21]。

本工作采用静电纺丝制备 PVA 初生纳米纤维,经过热处理使之具有耐热水的特性,通过水热合成法在 PVA 纳米纤维表面包覆一层锌铝氢氧化物膜层,结合高温煅烧处理在纤维表面形成致密的 AZO 膜层并炭化内部的 PVA 纳米纤维,从而制备出新型环保 AZO@C 柔性纳米纤维。这种 AZO@C 纳米复合材料具有良好的光催化性能,在降解有机物方面有一定的应用前景。此外,该工艺制备简单,可大量制备。

1 实验材料与方法

1.1 原料

PVA($M_w=105600$,醇解度 99%)来自日本 Kuraray(可乐丽)公司; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 NaOH (分析纯)、 HCl (分析纯)、去离子水均来自于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 AZO@PVA 复合纳米纤维的制备

称取 20mL 去离子水放置在 50mL 锥形瓶中,并加入 1.8g PVA 固体以及滴加一定比例的醋酸,放置在恒温加热磁力搅拌器上进行溶解,设置温度 50°C ,

待固体完全溶解后,进行静电纺丝制备 PVA 纳米纤维。将 PVA 纳米纤维从铝箔纸上揭下来,放置在 180°C 条件下进行热处理 2h,使其具有耐热水的特性。

配置一定比例的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比 40:1)混合溶液,将经过热处理的 PVA 纳米纤维放置在三口烧瓶中并用去离子水浸润,低速搅拌,一侧插入温度计监测反应温度,待溶液温度升至 65°C 保持恒定后,在另一侧逐滴加入锌铝混合溶液,同时滴加适量的 5mol/L NaOH 溶液以及 5mol/L HCl 溶液控制溶液的 pH 值保持恒定,持续反应 2h 后倒入烧杯中,将 PVA@AZO 前驱体纳米纤维平铺在聚四氟乙烯板上室温晾干,再进行 500°C 高温煅烧处理,从而制备出 AZO@C 柔性纳米纤维。

1.3 测试与表征

采用 NICOLET 型傅里叶-红外光谱仪分析测定经热处理的 PVA 纳米纤维以及 AZO@PVA 复合纳米纤维;采用 TA Q500 热重分析仪分析测定(氮气气氛, $10^\circ\text{C}/\text{min}$)AZO@PVA 复合纳米纤维的热稳定性以及组分;采用 SU-1510 扫描电子显微镜观察 AZO@PVA 复合纳米纤维的微观形貌,电压 10kV。

2 结果与分析

2.1 耐热水性能分析

图 1 为 PVA 纳米纤维膜在 65°C 热水中浸泡后的实物图,图 1(a)中 1 号是指初生 PVA 纳米纤维膜,2 号是指经过 180°C 热处理 2h 后的 PVA 纳米纤维膜,图 1(b),(c),(d)的培养皿中分别是开始浸泡、浸泡了 4h 以及 12h 的 PVA 纳米纤维膜,从图中的变化可以明显看出,未经过热处理的 PVA 纳米纤维膜在热水中溶解,纤维膜面积逐渐减小,失去原有的形状,而经过热处理的纳米纤维膜在热水中仍然保持原有的形态,说明 180°C 的热处理工艺明显改善了 PVA 纳米纤维膜的耐热水性。这主要是由于热处理使 PVA 分子内的部分结晶水被去除,促进了 PVA 结晶所致^[22]。

2.2 红外分析

3 种不同 PVA 纳米纤维的红外性能测试如图 2 所示,其中曲线 a, b, c 分别是初生、热处理后、包覆锌铝氢氧化物膜层的 PVA 纳米纤维。从图 2 曲线 a 可以看出,在 $2911, 1410, 846\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 C—H 的对称伸缩振动、C—H 面内弯曲振动和 C—C 的伸缩振动引起的碳链特征峰;在 $3324, 1142, 1329\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为醇羟基(O—H)伸缩振动、C—O 的伸缩振动和 CH—OH 的弯曲振动引起的

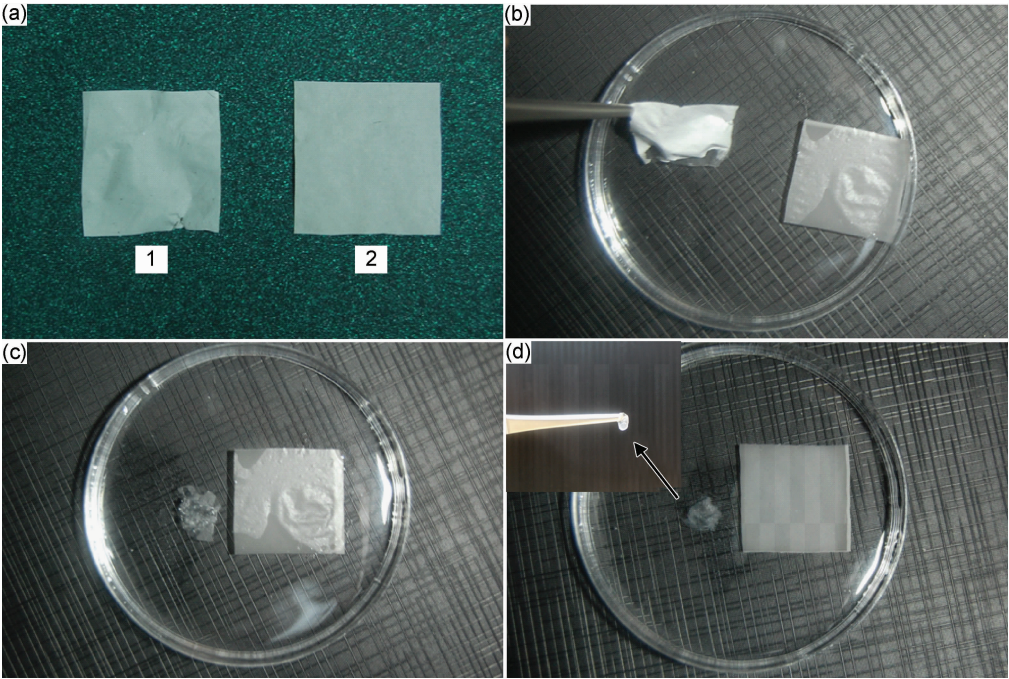


图 1 PVA 纳米纤维膜在 65℃ 热水中浸泡后的实物图 (a) 初生和经过 180℃ 热处理；
(b) 开始浸泡；(c) 浸泡 4h；(d) 浸泡 12h

Fig. 1 Digital photo of PVA nanofibers membrane immersed in hot water at 65℃
(a) as-spun and after thermal treatment at 180℃; (b) start soaking; (c) after soaking for 4h; (d) after soaking for 12h

特征吸收峰；游离态 O—H 的吸收峰理论值应该在 3640~3610cm⁻¹ 之间，但是由于醋酸的加入以及分子间氢键的作用，使得该伸缩振动峰位置移至 3324cm⁻¹，何晓伟^[23] 也有类似的研究结果。与曲线 a 相比，曲线 b 的峰型不发生变化，说明热处理过程只发生了物理变化，而且在 1090cm⁻¹ 处的吸收峰强减小，表明热处理促进 PVA 分子内部羟基脱水，—OH 的数量减少。曲线 c 在 1363cm⁻¹ 处的吸收峰是锌的氢氧化物中—OH 吸收峰，表明在 PVA 膜表面存在锌元素，由于铝的掺杂比很小，难以检测出铝的吸收峰。

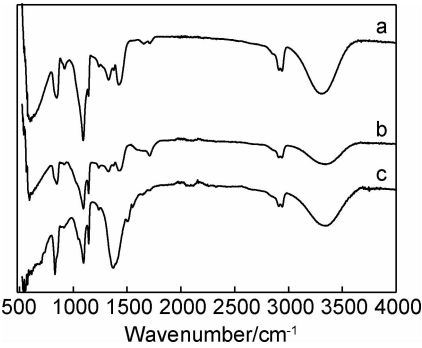


图 2 PVA 纳米纤维的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of PVA nanofibers

2.3 热稳定性分析

热重分析主要探讨了 AZO@PVA 复合纳米纤维

的质量随温度的变化而变化的过程，用来研究 AZO@PVA 复合纳米纤维的热稳定性和组分。图 3 为 AZO@PVA 复合纳米纤维的 TG 和 DTG 分析曲线。从图 3 可以看出，AZO@PVA 复合纳米纤维的分解是由 3 个部分组成：(1) 热分解阶段(50~229℃)，失重主要是由于复合纤维内部残留的水分挥发以及锌铝氢氧化物的脱水；(2) 主要热分解阶段(270~300℃)，主要是由于 PVA 分子链内羟基(—OH) 发生脱水反应，质量损失显著；(3) 残渣热解阶段(300~470℃)，主要与分子主链 C—C 键的断裂分解有关。470℃ 以上，复合膜的质量基本不发生变化，表明 PVA 纳米纤维已经炭化，生成了 AZO@C 柔性纳米纤维。

2.4 微观形貌分析

图 4 为 4 种纳米纤维的微观形貌图，其中，图 4 (a) 为未经热处理 PVA 纳米纤维，从图 4(a) 中可以看出初生 PVA 纳米纤维表面光滑且直径分布均匀，经过计算 PVA 纤维的平均直径为 (290±60) nm。图 4 (b) 为经过热处理的 PVA 纳米纤维，热处理过程使得大分子链运动加剧，纤维产生弯曲现象，纤维的直径略微变细，纤维的平均直径为 (220±55) nm。图 4(c)，(d) 为 AZO@PVA 纳米纤维经过煅烧的微观形貌，如图 4(c) 所示，首先采用水热合成法在 PVA 纳米纤维表面包覆一层锌铝氢氧化物，经过高温烧结处理，PVA 表面包覆的锌铝氢氧化物发生脱水反应形成致

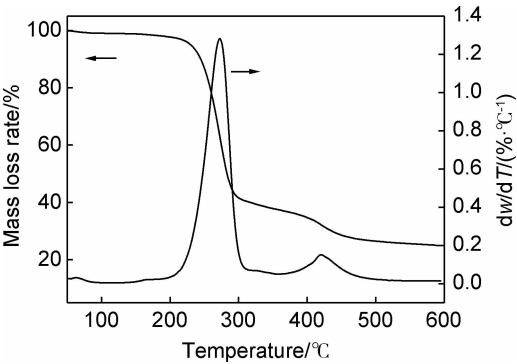


图3 AZO@PVA 纳米纤维的 TG-DTG 分析曲线
Fig. 3 TG-DTG curves of AZO@PVA nanofibers

密的 AZO 纳米粒子,PVA 纳米纤维在高温环境中被部分去除,同时部分未完全燃烧的炭保留了纤维结构

存留在 AZO 膜层内部,从而形成具有柔韧性的 AZO@C 纳米纤维。经计算 AZO@C 纳米纤维的平均直径为 $(320\pm45)\text{nm}$ 。从图 4(d)中可以看出,生成的复合纤维具有良好的纤维形态,在 AZO@C 纳米纤维断裂处可以观察到中空结构(如图 4(d)中箭头所指)。

2.5 纤维的柔性及光催化性能

图 5(a)是 AZO@C 纳米纤维的弯曲图,从图中可以看出制备的 AZO@C 纳米纤维呈现黑色,并且具有良好的可弯曲性能。图 5(b)为 AZO@C 纳米纤维光催化降解甲基橙。配制甲基橙溶液(酸性)浓度为 10mg/L ,分别放置在密封的 40mL 样品瓶,并放置在照明良好的条件下曝晒 48h。其中,1 号样品是添加 AZO@C 纳米纤维($1\text{cm}\times1\text{cm}$, 2 片,质量 0.2 mg),2 号样品是参照样品。根据颜色变化可以验证,AZO@C

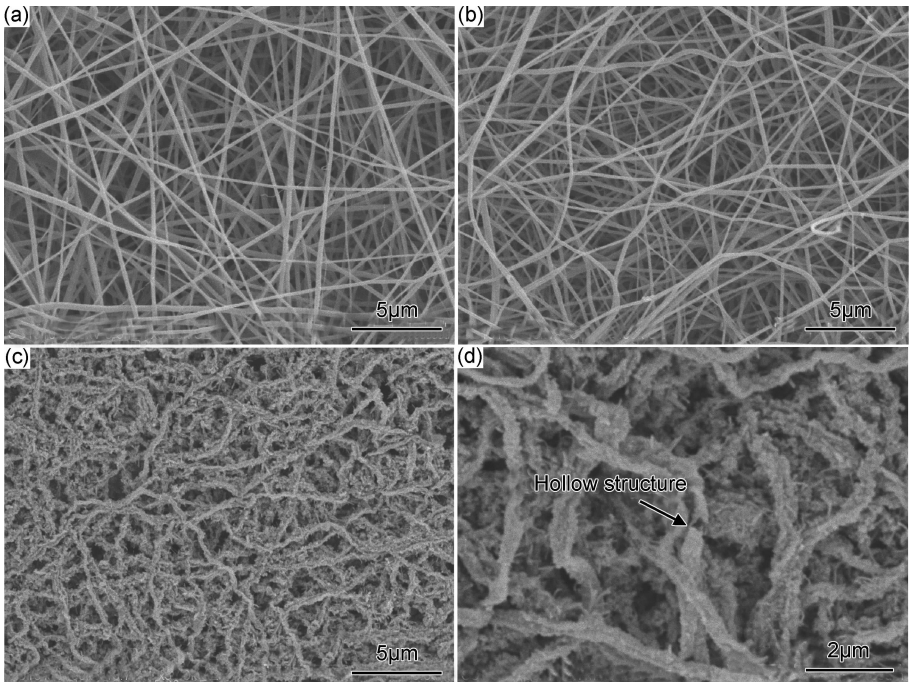


图4 纳米纤维的 SEM 图 (a)PVA 初生纤维;(b)热处理后 PVA 纤维;(c),(d) AZO@C 纳米纤维
Fig. 4 SEM images of nanofibers (a)as-spun PVA nanofibers;(b)PVA nanofibers after thermal treatment;
(c),(d) AZO@C nanofibers

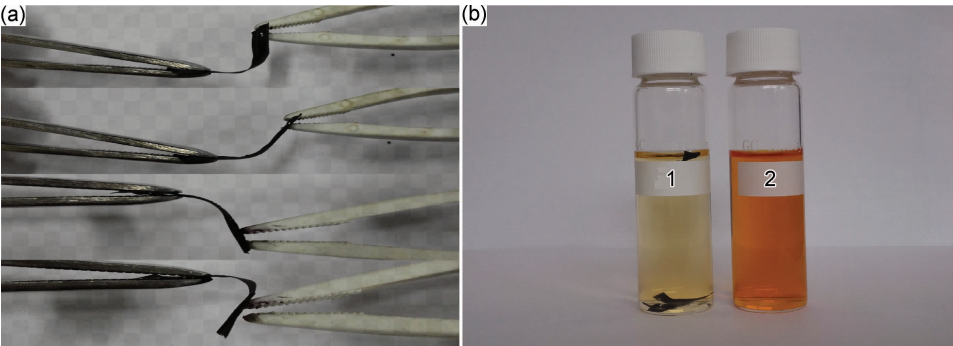


图5 AZO@C 柔性纳米纤维实物图 (a)可弯曲性;(b)光催化降解甲基橙
Fig. 5 Digital photo of AZO@C flexible nanofibers (a) bending property;(b) photodegradation of MO

纳米纤维对甲基橙染料具有一定的降解能力,有一定应用前景。

3 结论

(1)PVA 初生纳米纤维的结构稳定,纤维形态平滑,纤维的平均直径为 (290 ± 60) nm,热处理工艺不仅改善了 PVA 纳米纤维的耐热水稳定性,而且纤维形态结构呈现略微弯曲状,纤维的平均直径减小到 (220 ± 55) nm。此外,制备的 AZO@C 柔性纳米纤维的平均直径为 (320 ± 45) nm。

(2)AZO@C 纳米复合材料具有光催化性能,对甲基橙染料具有良好的降解能力,在降解有机物方面有一定的应用前景。

参考文献

- [1] SHI W, LI H, ZHOU R, et al. Preparation and characterization of phosphotungstic acid/PVA nanofiber composite catalytic membranes *via* electrospinning for biodiesel production [J]. *Fuel*, 2016, 180: 759-766.
- [2] COZZA E S, MONTICELLI O, MARSANO E, et al. On the electrospinning of PVDF: influence of the experimental conditions on the nanofiber properties[J]. *Polymer International*, 2013, 62 (1): 41-48.
- [3] 谭和平, 侯晓妮, 孙登峰, 等. 纳米材料的表征与测试方法[J]. *中国测试*, 2013, 39(1): 8-12.
TAN H P, HOU X N, SUN D F, et al. Characterization and measurement of nanomaterials[J]. *China Measurement & Test*, 2013, 39(1): 8-12.
- [4] 滕乐天, 赵康, 王红珍, 等. 静电纺丝技术制备 TiO_2/NiO 复合中空纳米纤维及光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(12): 3175-3179.
TENG L T, ZHAO K, WANG H Z, et al. Preparation and photocatalytic properties of TiO_2/NiO hollow nanofibers *via* electrospinning technology[J]. *Synthetic Crystals*, 2014, 43(12): 3175-3179.
- [5] BAGHERI H, REZVANI O, BANIHASHEMI S. Core-shell electrospun polybutylene terephthalate/polypyrrole hollow nanofibers for micro-solid phase extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1434: 19-28.
- [6] KIM J H, KIM B H. Hierarchical porous MnO_2 /carbon nanofiber composites with hollow cores for high-performance supercapacitor electrodes: effect of poly (methyl methacrylate) concentration [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 200: 174-181.
- [7] ZHOU H, LI Z, QIU Y, et al. The effects of carbon distribution and thickness on the lithium storage properties of carbon-coated SnO_2 hollow nanofibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 670: 35-40.
- [8] AHM K, PHAM-CONG D, CHOI H S, et al. Bandgap-designed $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ hollow hierarchical nanofibers: synthesis, properties, and their photocatalytic mechanism[J]. *Current Applied Physics*, 2016, 16(3): 251-260.
- [9] PENG C, ZHANG J, XIONG Z, et al. Fabrication of porous hollow $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanofibers by facile electrospinning and its application for water remediation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 215: 133-142.
- [10] 戴磊, 龙柱, 张丹, TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展[J]. *材料工程*, 2015, 43(8): 84-91.
DAI L, LONG Z, ZHANG D. Research progress in preparation and application of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(8): 84-91.
- [11] LONG Y Z, LI M M, GU C, et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(10): 1415-1442.
- [12] 刘朋超, 龚静华, 杨曙光, 等. 静电纺丝法制备陶瓷中空纳米纤维的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(6): 571-578.
LIU P C, GONG J H, YANG S G, et al. Research progress on the preparation of ceramic hollow nanofibers by electrospinning [J]. *Inorganic Materials*, 2013, 28(6): 571-578.
- [13] 李甫, 康卫明, 程博闻, 等. 负载银中空纳米碳纤维的制备及电化学性能[J]. *材料工程*, 2016, 44(11): 56-60.
LI F, KANG W M, CHENG B W, et al. Preparation and electrochemical properties of silver doped hollow carbon nanofibers [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(11): 56-60.
- [14] 白帆, 吴俊涛, 龚光明, 等. 静电纺丝技术制备聚合物基中空结构材料[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(4): 751-759.
BAI F, WU J T, GONG G M, et al. Fabrication of polymeric hollow structure by electrospinning[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(4): 751-759.
- [15] SHAO W, HE J, SANG F, et al. Coaxial electrospun aligned tussah silk fibroin nanostructured fiber scaffolds embedded with hydroxyapatite-tussah silk fibroin nanoparticles for bone tissue engineering[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 58: 342-351.
- [16] 曹厚宝. 同轴电纺皮芯结构无机纳米纤维膜的制备及其应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
CAO H B. Fabrication and application of sheath-core inorganic nanofibers membrane by co-electrospinning[J]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [17] DONMEZ I, KAYACI F, OZGIT-AGGUN C, et al. Fabrication of hafnia hollow nanofibers by atomic layer deposition using electrospun nanofiber templates [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 559: 146-151.
- [18] WEI S, ZHANG Y, ZHOU M. Toluene sensing properties of $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ hollow nanofibers fabricated from single capillary electrospinning [J]. *Solid State Communications*, 2011, 151 (12): 895-899.
- [19] 胡明江. 复合纳米纤维光催化降解醛酮类污染物的研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(1): 215-221.
HU M J. Preparation of composite nanofibers for photocatalytic degradation of aldehyde and ketone[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(1): 215-221.

[20] 胡美玲. 静电纺丝法制备复合 TiO₂ 纳米纤维及其光催化性能的研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2014.
HU M L. Study on fabrication and photocatalysis properties of TiO₂ composite nanofibers by electrospinning[D]. Beijing;China University of Geosciences (Beijing), 2014.

[21] CHANG W, XU F, MU X, et al. Fabrication of nanostructured hollow TiO₂ nanofibers with enhanced photocatalytic activity by coaxial electrospinning [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(7): 2661-2668.

[22] GAO Q, TAKIZAWA J, KIMURA M. Hydrophilic non-wovens made of cross-linked fully-hydrolyzed poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibers[J]. Polymer, 2013, 54(1): 120-126.

[23] 何晓伟. Ag/PVA 纳米复合纤维膜的制备及抗菌性能研究[D]. 郑州:中原工学院, 2011.

HE X W. Preparation of Ag-polyvinyl alcohol nanofibers and their antibacterial property[D]. Zhengzhou;Zhongyuan University of Technology, 2011.

基金项目:国家自然科学基金项目(21504033);博士后科学基金项目(2015M580296);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP11444);2015 年度江苏省研究生培养创新工程项目(SJZZ15_0146);江苏省高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2011]-118)

收稿日期:2016-06-11;**修订日期:**2016-12-07

通讯作者:高强(1983—),男,副教授,博士,主要研究方向为导电纤维的制备与开发,联系地址:江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学纺织服装学院(214122),E-mail:gaoqiang@jiangnan.edu.cn

(本文责编:解 宏)