

基于静电纺丝法制备碳纳米纤维及其应用

刘 超 史高峰* 董玉灿 曹文丽

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 对静电纺丝法制备碳纳米纤维的过程进行了简单介绍,并对如何制备出取向性、形貌及结构优良的碳纳米纤维材料做了细致的分析。在此基础上综述了电纺碳纳米纤维在电极材料、吸附材料、催化剂及催化剂载体、储氢材料等方面的应用。最后提出了电纺碳纳米纤维材料实现工业化生产及研究方面面临的问题。

关键词 碳纳米纤维,静电纺丝,工艺参数,应用

Preparation of carbon nanofiber based on electro-spinning and its application

Liu Chao Shi Gaofeng Dong Yucan Cao Wenli

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract The preparing process of carbon nanofibers by electrospinning was briefly introduced. And It was detailed analyzed that how to prepare the carbon nanofibers with good orientation, morphology and fine structure. On the basis of this, the application of electrospun carbon nanofibers in electrode materials, adsorbent materials, catalysts and catalyst carriers, hydrogen storage materials and so on were reviewed. Finally, the problems of electrospinning carbon nanofiber in industrial production and research were put forward.

Key words carbon nanofiber, electrospinning, process parameter, application

纳米碳材料包括碳纳米管、碳纳米纤维(CNF)和纳米碳球。因其在硬度、导电性、光学特性、耐热性、电绝缘性、表面与界面特性等方面表现出优异的性能,受到人们广泛关注。其中,碳纳米纤维成为研究的热点之一。目前,制备碳纳米纤维的方法主要有化学气相沉积法^[1]、模板法^[2]、乳液法^[3]和静电纺丝法^[4]等。化学气相沉积法虽然制备工艺简单,但原料大多数有毒,成本也较高;模板法制备工艺复杂,成本高,产量小;乳液法制备工艺复杂,且工艺参数不可控,制备的原料均匀性一般。静电纺丝法凭借其设备简单、操作便利、成本低、能够连续制备纳米碳纤维而备受青睐。

笔者综述了静电纺丝法制备碳纳米纤维材料的最新研究进展,概述了工艺因素对碳纳米纤维合成的影响。最后指出静电纺丝法制备碳纳米纤维存在的问题及今后可能的研究方向。

1 静电纺丝制备碳纳米纤维

自 1934 年 Formals^[5]首次提出静电纺丝法制备高分子纤维以来,其在制备碳纳米纤维方面使得

到了国内外学者的广泛关注。通常情况下,一套完整的静电纺丝法制备碳纳米纤维装置大致由静电纺丝器、马弗炉和高温管式炉等组成。首先是纺丝液的配制,之后在静电纺丝器上进行纺丝制备纳米纤维,最后将得到的纳米纤维经过预氧化、高温碳化即得到碳纳米材料。

影响碳纳米纤维结构及性能的因素主要是纳米纤维制备过程的工艺条件和碳纤维的表面修饰。

1.1 纳米纤维制备过程的工艺条件

通过静电纺丝所制备的纳米纤维成型结构及性能受以下几个方面的影响:(1)静电纺丝器自身性能;(2)溶液性质,包含纺丝液的浓度、黏度、电导率、分子量大小、比热、相变热等;(3)工艺参数,包含纺丝电压、电场强度、纺丝速率、接收距离、纺丝喷头直径等;(4)纺丝环境,包含空气温度、湿度、气流速度等。

为得到性能优良的纤维材料,研究人员针对以上因素分别作了各种各样的研究与改进。就静电纺丝器自身而言,将接收装置从简单的平板式逐渐发展到先进的滚筒式^[6]、棱镜式^[7]、烟囱式^[8]等。滚筒

作者简介:刘超(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为碳纳米材料。

联系人:史高峰(1963-),男,教授,主要研究方向为生物化工。

式收集装置是在一定的转速下转动圆筒,使圆筒均匀接收纤维丝,从而得到大面积取向排列的连续纤维。其缺点在于转速过快,会使纤维断裂,难以得到排列有序的纤维;棱镜式收集装置可以得到高度有序排列的纤维,但仍处于实验试制阶段,无法实现规模化应用。烟囱式接收装置可制备出取向性较好的聚乳酸纤维。对注射装置的改进,如单一喷丝口改进为同心轴的复合喷头,实现同轴静电纺丝,所制的核壳结构的碳纳米材料可应用于电子元件和生物医学等方面^[9]。为实现批量生产,研究人员将注射装置改为组合多针头阵列电纺,大大提高了纺丝效率^[10]。

纤维的直径大小是衡量纤维成型好坏的关键因素,从这方面考虑,李妮等^[11]发现,当溶液浓度过高时,纤维直径增加;而溶液浓度过低虽然纤维直径减小,但出现串珠现象,不利纺丝。由此可见,不同的纺丝溶液应有一个恰当的浓度范围。Hekmati等^[12]通过静电纺丝制备聚酰胺-6/甲酸聚合物纳米纤维,研究不仅证明了李妮的观点,同时还考察了接收距离与针尖长度对纤维成型的影响,即当纳米纤维的直径随着针尖到收集器的距离减少而增加,增加针头长度也导致纤维直径增加。Rabolt等^[13]研究了湿度对静电纺丝纤维的影响,当空气的相对湿度达到30%以上时,毛孔分布不均匀,导致外表面粗糙,当空气相对湿度低于25%时,所得的纤维表面没有任何明显特征,表面光滑。Gudkova等^[14]通过电纺一种新型离子液体复配型前驱体液1-丁基-3-甲基咪唑氯化物/苯乙烯丙烯腈([BMIM]-Cl-SAN),研究了静电纺丝过程中的工艺参数(如电流、电导率、表面张力和黏度)对纤维形貌的影响。

1.2 碳纤维的表面修饰

对静电纺碳纳米纤维的修饰主要从以下两方面出发:(1)在纺丝液中添加其他物质;(2)对预氧化和碳化的纳米纤维进行处理。

具体来讲,添加的物质主要有无机盐、有机盐及无机纳米颗粒等。Zhao等^[15]以煤/聚丙烯腈(PAN)为原料,通过静电纺丝-预氧化-碳化,得到煤基复合纳米纤维材料;Yang等^[16]以生物质小麦秸秆碳/PAN为原料,通过同样的方法制备出复合生物质碳纳米纤维,与纯PAN基纳米纤维相比,不管是煤基复合纤维还是生物质复合纤维均表现出良好的电学性能。Bai等^[17]把氧化石墨烯加入到PAN前驱体液中,经静电纺丝-预氧化-碳化制备了碳纳米材料。由于氧化石墨烯的加入,所得碳纳米材料与原始多孔碳纳米材料相比,介孔比和导电性均有

所增加和增大。马小彪等^[18]通过静电纺丝法制备了聚苯乙烯/PAN(PS/PAN)复合碳纤维,PS的增加能够减小纤维的直径和增加孔隙率,进而增加纤维的比表面积。

而处理方式主要为活化。活化的目的是实现材料的扩孔,提高孔隙率,增加比表面积。活化方法分为物理活化和化学活化。物理活化常采用水蒸汽、CO₂等作为活化剂,在活化过程中容易形成中孔结构;化学活化法通常采用KOH、NaOH、H₃PO₄和ZnCl₂等物质作为活化剂,这些活化剂在高温下有选择性地脱除原料中的O和H,实现骨架重排和异构化,同时生成大量的微孔结构。Lee等^[19]以KOH为活化剂,对静电纺丝制备的PAN纳米纤维进行活化处理,结果显示,活化后纤维表面发现孔或过氧化的结构,比表面积增大,表现出超高的电容性能;何一涛等^[20]以原煤/PAN为前驱体,通过CO₂活化,制备了具有丰富微孔结构且直径均匀的煤基碳纳米纤维。把这种煤基碳纳米纤维用作电极材料,在1A/g的电流密度下,比热容值可达259.7F/g。在化学活化时,一般采取浸渍法或固体混合法,鉴于这种传统化学活化法的繁琐性,Zhang等^[21]提出了新的化学活化法。即活化剂与纺丝液互溶,随后经碳化、酸洗实现扩孔,不仅达到了活化的目的,同时简化了实验过程。

2 静电纺碳纳米纤维的应用

静电纺丝制备碳纳米纤维因其具有强度高、比表面积大、导电和导热性好及缺陷数量少等优点,被广泛用于制造电极材料、吸附材料和催化剂及催化剂载体材料等工业生产所需材料。

2.1 电极材料

碳纳米纤维由于其优异的电导率、极大的表面积和结构稳定性,已被广泛用于电化学电极材料。Qin等^[22]以乙酰丙酮氧钒为钒源,第一次通过静电纺丝法合成了形貌较好的均相Li₃VO₄/C纳米纤维,且具有纳米尺寸的Li₃VO₄颗粒均匀镶嵌在无定形碳基质中的独特结构。相比没有采用静电纺丝法制备的Li₃VO₄/C粉末,Li₃VO₄/C纳米纤维具有更高的可逆容量、首次库伦效率以及更好的倍率性能和循环性能,使其成为一种炙手可热的锂离子电池负极材料。

Zhou等^[23]基于静电纺丝技术并结合KMnO₄与碳的自限制反应,将性能优良的MnO₂沉积到多孔碳纤维表面(PCNFs)上,制备了MnO₂/PCNFs

复合碳纤维。所得 $\text{MnO}_2/\text{PCNFs}$ 表现出超高比表面积的多孔结构,且提供了大量电活性位点可容纳更多的电荷。作为柔性超级电容器电极,在 0.5A/g 时,比电容高达 520F/g 。Jung 等^[24]以聚苯并咪唑/聚-L-乳酸(PBI/PLLA)为前驱体,经静电纺丝-高温碳化制备了含大量中孔结构的多孔碳纤维。用于超级电容器电极材料表现出超高的能量密度和功率密度。

2.2 吸附材料

吸附材料要求具有大的比表面积、适宜的孔结构及表面结构。静电纺丝制备的碳纳米纤维不但拥有上述优点外,还具备制造方便、容易再生和良好的通透性等优势,被认为是优良的吸附材料。Guo 等^[25]电纺氧化石墨烯/PAN 制备了具有发达介孔结构的新型氧化石墨烯/碳复合纳米纤维。研究表明,与传统的碳纳米材料相比,新型复合材料对苯和丁酮等极性组分的吸附能力更强。Bai 等^[26]以 10% (wt,质量分数,下同)PAN/ N,N -二甲基甲酰胺(PAN/DMF)为前驱体,通过静电纺丝法和自由接枝技术制备了含苯磺酸(PSA)基团的碳纳米纤维。处理后,碳纳米纤维表面极性变大,亲水性增强。对苯、丁酮和乙醇等有机组分的吸附能力增强。Wang 等^[27]通过静电纺丝法制备去除 NO 的 PCNFs。Tong 等^[28]通过同轴静电纺丝法制备了 WO_3/C 纤维用于降解含苯酚废水。

除了用作传统的液体及气体过滤,也可将碳纳米纤维与其他特殊的聚合物复合,制成防护服和分子过滤器,用作分子过滤、生化阻隔以及对化学和生物武器试剂的探测和过滤^[29]。Chen 等^[30]采用静电纺丝法和微波法成功制得了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{碳纳米纤维}$ 材料,作为非酶性葡萄糖生物传感器。检测下限为 $0.1\mu\text{mol/L}$,检测线范围为 $0.005\sim 13.05\text{mmol/L}$ 。该传感器也可用于人体血清样本葡萄糖的检测。Li 等^[31]通过静电纺丝法和乳酸催化法制备了含多巴胺的碳纳米纤维,作为生物传感器用于测定邻苯二酚。

2.3 催化剂及催化剂载体材料

Wang 等^[32]以 AgNO_3 -聚甲基丙烯酸甲酯/PAN(AgNO_3 -PMMA/PAN)为纺丝液,电纺制得了含 Ag 的 PCNFs,可作为苯乙烯环氧化催化剂,且转化率达到 73% ,苯乙烯氧化选择性为 83% 。Yu 等^[33]以 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}$ 为纺丝液,通过静电纺丝制备了复合碳纳米纤维用于室温下 NO 催化氧化 NO_2 ,其转化率为 47.6% 。与 PAN 基碳纳米纤维相比,

转化率提高了 24% 。Guo 等^[34]以 $\text{PdCl}_2/\text{PAN}/\text{DMF}$ 为纺丝液,通过静电纺丝法制备了钯纳米粒子(Pd NPs)/碳纳米纤维催化剂。该催化剂可成功应用于 Suzuki 和 Heck 反应中,且效率高,重复利用性好,稳定性好。Gu 等^[35]通过静电纺丝、水热反应以及磷酸化反应合成了一种高效的无贵金属电催化剂 $\text{P-NiCo}_2\text{S}_4$ @碳纳米管/碳纳米纤维。该催化剂在析氢反应中表现出优良的电活性,超过大多数已被报道的无贵金属电极催化剂的电活性,作为一种新型的电催化剂析氢反应(HER)催化剂,具有很大的发展潜力。

2.4 其他领域

碳纳米纤维的应用在储氢材料、电磁干扰和组织工程等方面有很大的潜力。Xia 等^[36]通过原位和静电纺丝法成功合成了 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2/\text{碳纳米纤维}$ 材料。研究发现,所合成的材料充满微孔、中孔和大孔结构,增加了它的储氢能力。Nasouri 等^[37]通过静电纺丝工艺制备轻质导电多壁碳纳米管/聚乙烯醇(MWCNTs/PVA)复合纳米纤维,这种纳米纤维可作为一种有效的电磁干扰(EMI)屏蔽材料。Liu 等^[38]通过静电纺丝制备了聚乳酸@乙醇酸/MWCNTs 纤维。与其他材料相比,含 3% MWCNTs 的聚乳酸@乙醇酸纤维的杨氏模量和电导率更大,在心脏组织工程领域具有很大的潜力。

3 结语

静电纺丝技术的出现,弥补了碳纳米纤维制备工艺复杂、成本高等问题缺陷,已成为制备碳纳米纤维最有效的方法之一。虽然关于静电纺丝制备碳纳米纤维的研究已有很多报道,但依旧存在很多问题需要考虑:(1)在保证所制碳纳米纤维取向性、形貌和结构优良的前提下,研究其形貌结构生长机理以及设备改进,实现批量生产;(2)碳纳米纤维作为纳米界的一颗新星,目前已在电极材料、储氢材料和吸附材料等方面具有广泛的应用,然而在电磁屏蔽、生物器官和控制热膨胀等方面研究甚少。开发和扩展新的应用领域依旧是其今后发展的重要研究方向。

世界上已有许多国家加强了对电纺碳纳米纤维的研究,我们也应该调整步伐,抓住机遇,加强电纺碳纳米纤维技术的理论和应用研究,推动我国碳纳米事业的良好发展。

参考文献

- [1] Rahong S, Klumcheun A, Treetong A, et al. Synthesis of car-

- bon nanofibers by chemical vapor deposition using polyoxometalates as catalysts[J]. CMU J Nat Sci-Special Issue on Nanotechnology, 2008, 7(1): 81-88.
- [2] Zheng M, Cao J, Ke X, et al. One-step synthesis of new mesoporous carbon nanofibers through an easy template method[J]. Carbon, 2007, 45(5): 1111-1113.
- [3] Zhang H, Ye F, Xu H, et al. Synthesis of carbon hollow particles by a simple inverse-emulsion method[J]. Materials Letters, 2010, 64(13): 1473-1475.
- [4] Zhang Z, Li X, Wang C, et al. Polyacrylonitrile and carbon nanofibers with controllable nanoporous structures by electrospinning[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2010, 294(10): 673-678.
- [5] Anton F. Process and apparatus for preparing artificial threads; US, US1975504A[P]. 1934-02-10.
- [6] 郝玉亭. 静电纺丝制备纳米碳纤维的工艺及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [7] Zussman E, Theron A, Yarin A L. Formation of nanofiber crossbars in electrospinning[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(6): 973-975.
- [8] Afifi A M, Nakano S, Yamane H, et al. Electrospinning of continuous aligning yarns with a 'funnel' target[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2010, 295(7): 660-665.
- [9] Lu Y, Huang J, Yu G, et al. Coaxial electrospun fibers: applications in drug delivery and tissue engineering[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine & Nanobiotechnology, 2016, 8(5): 654.
- [10] He J, Qi K, Wang L, et al. Combined application of multinozzle air-jet electrospinning and airflow twisting for the efficient preparation of continuous twisted nanofiber yarn[J]. Fibers & Polymers, 2015, 16(6): 1319-1326.
- [11] 李妮, 覃小红, 王善元. 溶液性质对静电纺纤维形态的影响[J]. 纺织学报, 2008, 29(4): 1-4.
- [12] Hekmati A H, Rashidi A, Ghazisaeidi R, et al. Effect of needle length, electrospinning distance, and solution concentration on morphological properties of polyamide-6 electrospun nanowebs[J]. Textile Research Journal, 2013, 83(14): 1452-1466.
- [13] Rabolt J F, Lee K H, Givens S R. Method of solution preparation of polyolefin class polymers for electrospinning processing included; US, US8083983B2[P]. 2011-12-27.
- [14] Gudkova V, Krumme A, Mårtson T, et al. The impact of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride on electrospinning process of SAN polymer solutions and electrospun fiber morphology[J]. Journal of Electrostatics, 2014, 72(6): 433-436.
- [15] Zhao H, Wang L, Jia D, et al. Coal based activated carbon nanofibers prepared by electrospinning[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(24): 9338-9344.
- [16] Yang W, Shi Z, Guo H, et al. Study on preparation of nanocarbon fibers from wheat-straw based on electrostatic spinning method and its application in supercapacitor[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(6): 5587-5597.
- [17] Bai Y, Huang Z H, Yu X L, et al. Graphene oxide-embedded porous carbon nanofiber webs by electrospinning for capacitive deionization[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 444(4): 153-158.
- [18] 马小彪, 陈思浩, 高伟. 静电纺丝制备锂离子电池负极材料多孔碳纳米纤维的研究[J]. 现代化工, 2017, 37(5): 131-134.
- [19] Lee H M, Kim H G, Kang S J, et al. Effects of pore structures on electrochemical behaviors of polyacrylonitrile(PAN)-based activated carbon nanofibers[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 21(1): 736-740.
- [20] 何一涛, 王鲁香, 贾殿赠, 等. 静电纺丝制备煤基纳米碳纤维及其在超级电容器中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(1): 157-164.
- [21] Zhang X B, Chen M H, Zhang X G, et al. Preparation of porous carbon nanofibers by electrospinning and their electrochemical capacitive behavior[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(12): 3169-3174.
- [22] Qin Ruihuan, Shao Gaoqi, Hou Junxian, et al. One-pot synthesis of LiVO@C nanofibers by electrospinning with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. Science Bulletin, 2017, ISSN 2095-9273.
- [23] Zhou D, Lin H, Zhang F, et al. Freestanding MnO₂, nanoflakes/porous carbon nanofibers for high-performance flexible supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 161: 427-435.
- [24] Jung K H, Ferraris J P. Preparation of porous carbon nanofibers derived from PBI/PLLA for supercapacitor electrodes[J]. Nanotechnology, 2016, 27(42): 425708.
- [25] Guo Z, Huang J, Xue Z, et al. Electrospun graphene oxide/carbon composite nanofibers with well-developed mesoporous structure and their adsorption performance for benzene and butanone[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 99-106.
- [26] Bai Y, Huang Z H, Zhang Z X, et al. Improvement of the hydrophilicity of electrospun porous carbon nanofibers by grafting phenylsulfonic acid groups[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 394: 177-182.
- [27] Wang M X, Guo Z Y, Huang Z H, et al. Preparation of porous carbon nanofibers with controllable pore structures for low-concentration NO removal at room temperature[J]. New Carbon Materials, 2016, 31(3): 277-286.
- [28] Tong Haixia, Tian Xiong, Wu Daoxin, et al. WO₃ nanofibers on ACF by electrospun for photo-degradation of phenol solution[J]. Journal of Central South University, 2017, 24(6): 1275-1280.
- [29] Gibson P, Schreuder-Gibson H, Rivin D. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2001, 187: 469-481.