

文章编号: 1673-3851 (2014) 02-0190-05

静电纺制备二氧化硅纳米管及其形貌调控的研究

王盼^a, 朱罕^a, 包世勇^a, 邹美玲^a, 杜明亮^{a,b}, 张明^{a,b}

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 以无水乙醇为溶剂, 聚乙烯吡咯烷酮和正硅酸乙酯为原料, 通过溶胶-凝胶法制备纺丝前驱体, 然后利用静电纺丝技术得到电纺纤维, 再经煅烧处理后得到外径 150 nm 左右的二氧化硅纳米管。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和透射电子显微镜(TEM)研究电纺纤维和二氧化硅纳米管的形貌, 利用傅里叶转换红外光谱(FT-IR)和 X-射线多晶粉末衍射仪(XRD)证明二氧化硅纳米管的形成。结果显示: 当纺丝参数分别为电压 10 kV、流速 1.5 mL/h、接收距离 14 cm, 原料配方为: 聚乙烯吡咯烷酮 1.5 g、无水乙醇 16 mL、正硅酸乙酯 3.2 mL 时, 获得的电纺纤维和二氧化硅纳米管均具有良好的形貌。

关键词: 聚乙烯吡咯烷酮; 正硅酸乙酯; 静电纺丝; 形貌调控; 二氧化硅纳米管

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A

0 引言

无机纳米管通常是由金属氧化物或无机氧化物构成的圆柱体分子结构, 因其独特的表面效应、小尺寸效应和量子细化效应在机械、电子、催化、环境以及光学等方面有着极其广泛的潜在应用^[1-2]。埃洛石纳米管作为一种两层的铝硅酸盐无机纳米管, 因其在自然界的广泛存在和独特的管状结构而受到越来越多的关注, 被广泛应用于在聚合物改性^[3]、催化剂载体^[4]及药物缓释^[5]等方面。但由于其比表面积相对较小, 所以应用受到很大程度的限制。近年来, 二氧化硅纳米管(SiO₂ 纳米管)因其较大的比表面积、生物相容性和半导体特性而在催化剂载体、生物分离、光电器件及半导体行业有着重要性和潜在的应用, 已引起了研究人员的特别注意。

迄今为止, 已有很多合成 SiO₂ 纳米管的方法, 模板法作为一种最常见和通用的方法, 已被广泛地用来合成 SiO₂ 纳米管。各种各样的纳米级的模板, 如硅纳米线、聚碳酸酯薄膜、多孔阳极氧化铝薄膜、聚乙烯吡咯烷酮纤维, 以及其他一些软模板, 包

括长链烷基硅烷、表面活性剂和多肽纤维等, 都被应用于合成 SiO₂ 纳米管中。然而, 从根本上看, 模板法有两大缺点: 首先, 传统的模板法主要涉及三个复杂的步骤, 分别是纳米级模板的制备、目标材料的包覆以及模板材料的移除; 其次, 该方法不仅会给目标管状纳米材料引入很多杂质, 而且效率低下、代价高昂, 更重要的是, 将模板从前驱体产物中完全移除几乎是不可能的, 这必将导致相当数量的模板材料不可避免地残留在目标产物中。由此可见, 通过模板法制备 SiO₂ 纳米管仍然存在一系列的问题。因此, 研究探索出一种简单直接有效的方法制备高纯度 SiO₂ 纳米管就显得十分重要和紧迫^[6]。

高压静电纺丝技术是指聚合物熔体或者溶液在高压静电场中喷射、拉伸、劈裂、固化或者溶剂挥发, 最终形成纤维状物质的过程。在过去的几十年中, 由于其操作简单、可纺材料多、成本低廉、工艺可控及得到的纤维连续而日益受到业内的关注^[7-9]。作为一种极其灵活实用的技术, 静电纺丝多年来已经被广泛应用于将高聚物溶液、聚合物混合液及金属氧化物材料加工成一维纳米纤维。因此, 该方法已成为连

收稿日期: 2013-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(51243001)

作者简介: 王盼(1989-), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要从事电纺纤维研究。

通信作者: 杜明亮, 电子邮箱: du@zstu.edu.cn

接纳米材料和宏观工程材料的桥梁。前人已经通过同轴纺丝的方法合成了核壳结构的纳米纤维,然后再选择性地移除内核部分,从而得到一维管状结构的纳米纤维材料^[10-11]。

本文以无水乙醇、聚乙烯吡咯烷酮和正硅酸乙酯为实验原料,结合溶胶-凝胶法和静电纺丝技术,利用溶剂挥发和相分离原理,通过控制原料配比和调节静电纺丝参数,然后再经过高温煅烧过程来合成表面粗糙外径 150 nm 左右的 SiO₂ 纳米管。最后,结合 FT-IR、XRD 和 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 等测试方法对制备的电纺纤维和 SiO₂ 纳米管进行了一系列的表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂

无水乙醇(C₂H₅OH,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分析纯, $M_w=130\ 000\ 0$,阿拉丁试剂(中国)有限公司);正硅酸乙酯(TEOS,分析纯, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,阿拉丁试剂(中国)有限公司)。

1.2 实验仪器及相关测试和表征

磁力搅拌器(85-1型,上海志威电器有限公司);KDS200微量注射泵(苏州弗科斯生物科技有限公司);ES50P-10W/DDPM美国GAMMA高压直流电源(关西电子进出口(苏州)有限公司);箱式电阻炉(SX2-5-12型,上海实研电炉有限公司)。

1.3 C₂H₅OH/PVP/TEOS 纤维前驱体的制备

将一定量聚乙烯吡咯烷酮粉末溶于适量无水乙醇中,室温条件下磁力搅拌直至其完全溶解为止。之后,将正硅酸乙酯缓慢滴入上述溶液中,剧烈搅拌 2 h,便得到纺丝前驱体。

1.4 静电纺丝法合成 C₂H₅OH/PVP/TEOS 纤维及 SiO₂ 纳米管

将制备的 C₂H₅OH/PVP/TEOS 溶胶装入到直径 16 mm 的注射器中,调节控制高压电源的电压为 10 kV,管内纺丝前驱体稳定喷出,得到 C₂H₅OH/PVP/TEOS 电纺纤维,然后将得到的电纺纤维置于箱式电阻炉中煅烧得到 SiO₂ 纳米管。实验所采用的纺丝前驱体各原料组分如表 1 所示。

表 1 纺丝前驱体各原料组分

样品	PVP/g	C ₂ H ₅ OH/mL	TEOS/mL
1	1.5	16	3.0
2	1.5	14	3.2
3	1.5	16	3.2

1.5 C₂H₅OH/PVP/TEOS 纤维及 SiO₂ 纳米管的表征

JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL, Japan),用于观察电纺纤维和 SiO₂ 纳米管的形貌;JSM-2100 透射电子显微镜(TEM, JEOL, Japan,加速电压为 200 kV),用于进一步观察 SiO₂ 纳米管的形貌和尺寸;Nicolet5700 傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR,美国热电尼高力公司)用于验证最终得到的产物,采用溴化钾压片法进行,光谱范围 4 000~400 cm⁻¹;X'TRA X 射线多晶粉末衍射仪(XRD,美国热电 ARL 公司)用于分析合成的 SiO₂ 纳米管的衍射图谱;3H-2000PS1 型静态容量法比表面及孔径分析仪(贝世德仪器科技(北京)有限公司)用来测试 SiO₂ 纳米管的比表面积。

2 结果和讨论

2.1 不同原料组分的 C₂H₅OH/PVP/TEOS 纤维膜形貌

根据表 1 中列出的纺丝前驱体各原料组分,分别得到 3 组纺丝前驱体。将纺丝参数分别设为电压 10 kV,流速 1.7 mL/h,接收距离 14 cm 进行静电纺丝,纺得纤维膜的 FE-SEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,图 1(a)是静电纺丝得到的典型珠丝(beaded-fiber),珠与珠之间有纤维相连。这是因为聚合物溶液浓度较低时,聚合物分子链的缠结程度低,不能形成稳定的流体,液流直径在表面张力的作用下收缩,形成液珠或珠丝。此时,表面张力是主要控制因素,是得不到连续纤维的,因此只有串珠状纤维结构形成。降低无水乙醇的含量或者增加正硅酸乙酯

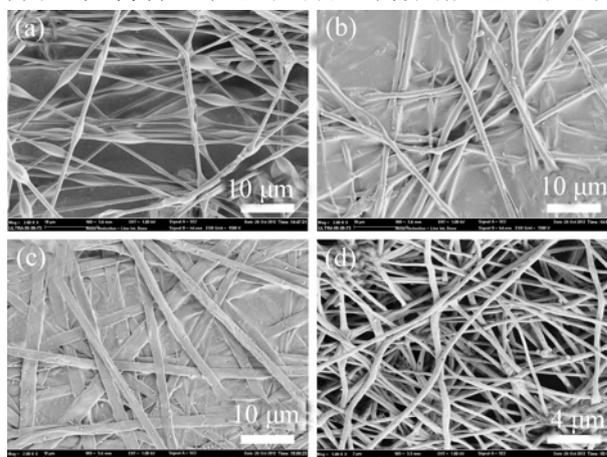


图 1 不同原料组分的 C₂H₅OH/PVP/TEOS 纤维膜的 FE-SEM 图

注:(a)、(b)和(c)分别是表 1 中样品 1、2 和 3 对应的纺丝前驱体经静电纺丝后得到的纤维,(d)是(c)图的电纺纤维经煅烧后的 FE-SEM 图

的比例都能在一定程度上提高纺丝前驱体的黏度。图1(b)中的纳米纤维大部分出现溶并和坍塌现象,这主要是因为溶剂没有足够时间挥发导致溶胶黏度过高的缘故。图1(c)中纤维直径相对均一,没有明显的串珠和溶并及坍塌现象,但是,却呈现扁平带状,这表明需要适当地调节溶剂的挥发速度^[2,8,12]。由图1(d)可以看出,图1(c)中的纤维经煅烧后是形貌较好且有少数微孔的纤维,而这很可能是SiO₂纳米管。显然可以看出,扁平带状纤维转化为纳米管状结构,这很可能是由于聚乙烯吡咯烷酮和正硅酸乙酯在高温煅烧过程中生成大量二氧化碳气体的缘故。

2.2 优化参数设置下的电纺纤维和SiO₂纳米管形貌

为了得到没有串珠、坍塌、溶并及扁平带状等形貌的纤维,根据上文分析和比较,选定表1中第3组的纺丝前驱体进行静电纺丝,同时,将流速调至1.5 mL/h,电压和接收距离保持不变,对得到的纤维和SiO₂纳米管进行表征,结果如图2和图3所示。从图2(a)、(b)和(c)中显然可以看出,在此配比及纺丝技术参数条件下得到的纤维的形貌较图1所示的有明显改善和提高,直径在1.5 μm左右。图2(b)中部分纤维上存在极少数的小串珠,这可能是由于

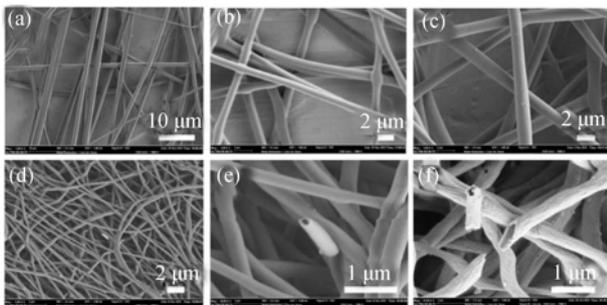


图2 电纺纤维和SiO₂纳米管的场发射扫描电镜图
注:(a)、(b)和(c)是电纺纤维的场发射扫描电镜图;(d)、(e)和(f)是SiO₂纳米管的场发射扫描电镜图

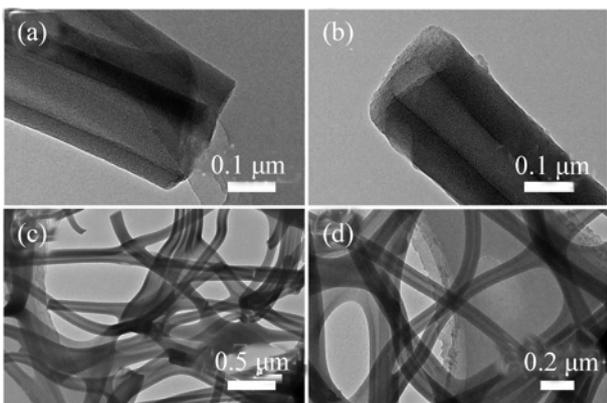


图3 SiO₂纳米管的透射电镜图

静电纺丝环境(如温度和湿度等因素)影响的结果。环境温度较低或湿度过高都会使溶剂挥发速度减慢,牵伸不充分,最终形成溶并的串珠结构的纤维。从图2(d)~(f)及图3明显可以看出,电纺得到的C₂H₅OH/PVP/TEOS纤维经煅烧后生成了大量的表面比较粗糙的SiO₂纳米管,且它们的外径维持在150~200 nm之间。

2.3 SiO₂纳米管形成机理的探讨

在静电纺丝的过程中,纤维一旦从喷嘴中喷出,靠近纤维表面的溶剂无水乙醇便会迅速地从纤维中挥发出来,从而导致无水乙醇在沿纤维直径方向上有一浓度梯度的变化。显然,位于纤维中心的无水乙醇浓度最高,这种浓度梯度的变化最终导致整个体系处于一种不稳定的相态。聚乙烯吡咯烷酮和正硅酸乙酯在无水乙醇中均具有相当好的溶解度,但是这两种物质是互不相容的,另一方面,后者在无水乙醇中的溶解度远远大于前者,从而必然出现相分离现象,纳米管的形成机理见图4。同时,正硅酸乙酯在无水乙醇中具有很高的挥发性。通过控制正硅酸乙酯和聚乙烯吡咯烷酮的质量比来控制相分离,且当溶剂挥发在该C₂H₅OH-PVP-TEOS体系中占主导地位时,便会有管状物质生成^[2,10,12]。

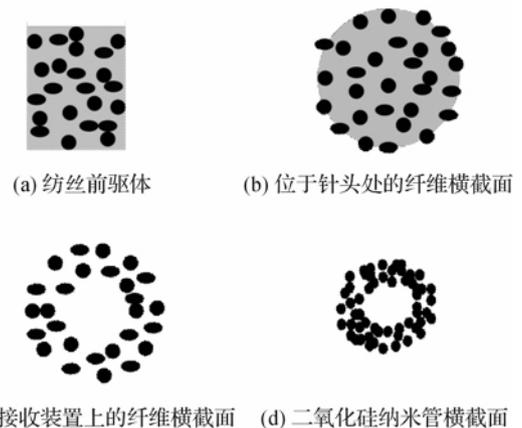


图4 SiO₂纳米管形成机理

注:浅灰色部分—无水乙醇;●—正硅酸乙酯;●—聚乙烯吡咯烷酮;○—二氧化硅

2.4 SiO₂纳米管的FT-IR分析

为了验证最终得到的产物是SiO₂纳米管,本文通过FT-IR对反应最终得到的产物进行检测,结果如图5所示。图5可见,在464 cm⁻¹处出现的吸收峰是Si—O—Si键的弯曲振动;在1 091 cm⁻¹处出现的最大吸收峰为Si—O—Si键的反对称伸缩振动,而在801 cm⁻¹处出现的吸收峰则为Si—O—Si键的对称伸缩振动;在3 482 cm⁻¹和1 635 cm⁻¹处

的吸收峰均为羟基的吸收峰。其中,前者是 O—H 键的反对称伸缩振动,与结构水和游离水有关;后者是 H—O—H 键的弯曲振动吸收峰,主要是由毛细孔水和表面吸附水引起的^[13-14]。上述红外图谱与 SiO₂ 标准图谱一致,因此,可确认产物是纯度较高的 SiO₂ 纳米管。

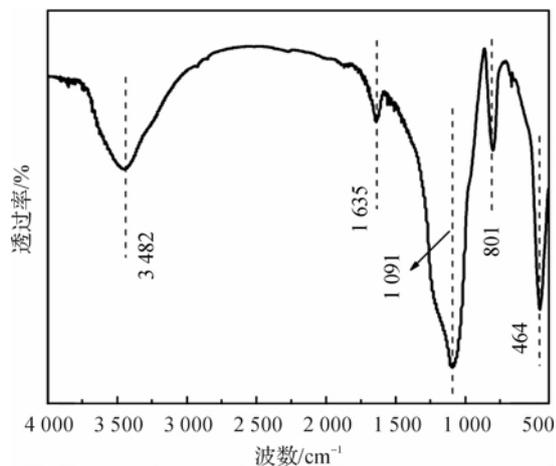


图 5 SiO₂ 纳米管的 FT-IR 图

2.5 SiO₂ 纳米管的 XRD 和 BET 分析

由图 6(a)可以看出, SiO₂ 纳米管的 XRD 图谱没有明显的峰出现,只在衍射角为 23~25° 的范围内有一较宽且强的吸收峰出现,这表明 SiO₂ 纳米管呈现非晶态^[13,15-16]。图 6(b)是 SiO₂ 纳米管的吸附

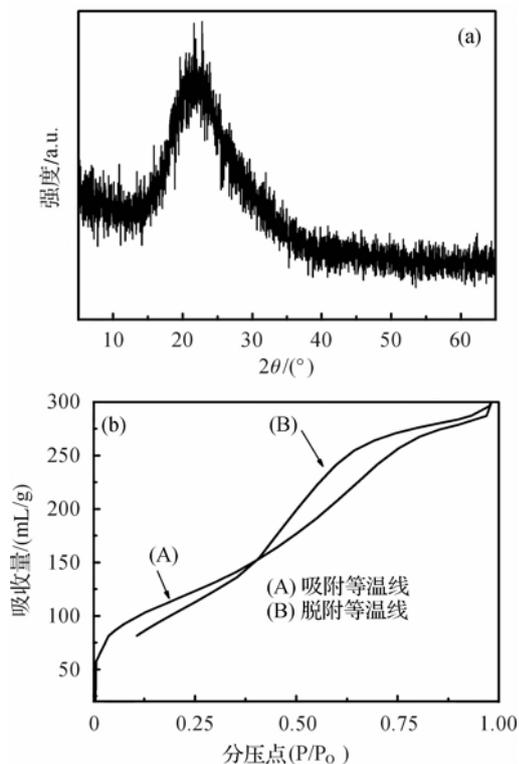


图 6 SiO₂ 纳米管的 XRD 和 BET 图

脱附等温线,滞后圈的出现进一步证明了实验得到的样品是呈中空状。同时,由 BET 多点法测试可知得到的 SiO₂ 纳米管的比表面积是 411.6 m²/g,显然,可将其用于药物缓释、重金属吸附及催化剂载体等诸多方面。

3 结 论

本文通过溶胶凝胶法成功制备了纺丝前驱体 C₂H₅OH/PVP/TEOS,通过静电纺丝技术并合理有效控制相分离过程得到电纺纤维 PVP/TEOS,再经煅烧处理成功制备了 SiO₂ 纳米管。实验结果表明,当纺丝参数分别为:电压 10 kV、流速 1.5 mL/h、接收距离 14 cm,原料配比分别为:聚乙烯吡咯烷酮 1.5 g、无水乙醇 16 mL、正硅酸乙酯 3.2 mL 时,获得的电纺纤维和 SiO₂ 纳米管均具有良好的形貌。

参考文献:

- [1] Zhang Z Y, Shao C L, Sun Y Y, et al. Tubular nano-composite catalysts based on size-controlled and highly dispersed silver nanoparticles assembled on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1387-1395.
- [2] Wang W, Zhou J Y, Zhang S S, et al. A novel method to fabricate silica nanotubes based on phase separation effect [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9068-9072.
- [3] Du M L, Guo B C, Jia D M. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review [J]. *Polym Int*, 2010, 59: 574-582.
- [4] Wang R J, Jiang G H, Ding Y W, et al. Photocatalytic activity of heterostructures based on TiO₂ and halloysite nanotubes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces* 2011, 3: 4154-4158.
- [5] Abdullayev E, Lvov Y. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6681-6687.
- [6] Lin Y Y, Yan Q, Wang Y J, et al. Self-assembled laminated nanoribbon-directed synthesis of noble metallic nanoparticle-decorated silica nanotubes and their catalytic applications [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 18314-18320.
- [7] 李山山, 何素文, 胡祖明. 静电纺丝的研究进展 [J]. *合成纤维工业*, 2009, 32(4): 44-48.
- [8] 丁源维, 王 驹, 姚菊明, 等. 静电纺制备 TiO₂/PVA 复合纳米纤维及其光催化性能研究 [J]. *浙江理工大学学报*, 2013, 30(1): 31-35.
- [9] 刘呈坤. 静电纺丝技术的研究进展 [J]. *合成纤维工业*, 2012, 35(2): 53-56.

- [10] Li X H, Shao C L, Liu Y C. A simple method for controllable preparation of polymer nanotubes via a single capillary electrospinning [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 10920-10923.
- [11] Zhang Z Y, Shao C L, Zou P, et al. In situ assembly of well-dispersed gold nanoparticles on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 3906-3908.
- [12] 王 策, 卢晓峰. 有机纳米功能纤维-高压静电纺丝技术与纳米纤维[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 36-48.
- [13] 靳 蓓, 康惠宝, 刘吉平. 二氧化硅纳米管的制备及表征[J]. *化工新型材料*, 2003, 31(10): 21-23.
- [14] 曾幸荣, 吴振耀, 侯有军. 高分子近代测试分析技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2007: 41-70.
- [15] Huang Z W, Cui F, Kang H X, et al. Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method: a simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis[J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 5090-5099.
- [16] Yu H, Sheikholeslami R, Doherty W O S. Composite fouling characteristics of calcium oxalate monohydrate and amorphous silica by a novel approach simulating successive effects of a sugar mill evaporator[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 3379-3388.

Preparation of SiO₂ Nanotube by Electrospinning Method and Study of Its Morphology Control

WANG Pan^a, ZHU Han^a, BAO Shi-yong^a, ZOU Mei-ling^a, DU Ming-liang^{a,b}, ZHANG Ming^{a,b}

(a. School of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The electrospinning precursor is obtained by selecting absolute ethyl alcohol as the solvent and polyvinylpyrrolidone (PVP) and ethyl orthosilicate (TEOS) as the raw materials through sol-gel method. Then the electrospun fibers are acquired by electrospinning technique and SiO₂ nanotube with the outer diameter of about 150 nm was gained by calcination treatment. The morphology of electrospun fibers and SiO₂ nanotube are studied through field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The formation of SiO₂ nanotube is proved through Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray powder diffraction (XRD). The results indicate that the electrospun fibers and SiO₂ nanotube had good morphology when the electrospinning parameters were as follows: voltage 10 kV, flow rate 1.5 mL/h, the receiving distance 14 cm and when the raw material ratio was as follows: PVP 1.5 g, absolute ethyl alcohol 16 mL, TEOS 3.2 mL.

Key words: PVP; TEOS; electrospinning; morphology control; SiO₂ nanotube

(责任编辑: 王宁宁)