

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.030

基于静电纺丝技术 PAN 基碳纳米纤维膜性能及应用研究进展

于倩倩, 陈刚, 王启芬, 崇琳, 王志远, 吴忠泉, 王忠, 黄春旭

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 主要介绍了近年来国内外研究学者利用静电纺制备聚丙烯腈(PAN)基碳纳米纤维膜工艺过程, 主要包括纳米纤维膜的制备、预氧化和炭化等工序。另外, 还综述了 PAN 基碳纳米纤维膜的性能优化方法及其应用进展。

关键词: 静电纺丝; 碳纳米纤维膜; 制备; 性能优化; 应用

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0166-09

Research Progress on Properties and Applications of PAN-based Carbon Nanofiber Films Based on Electrospinning Technology

Yu Qianqian, Chen Gang, Wang Qifen, Chong Lin, Wang Zhiyuan, Wu Zhongquan, Wang Zhong, Huang Chunxu

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract : The process of preparing polyacrylonitrile (PAN) based carbon nanofiber membrane by electrospinning were mainly introduced, including preparation of nanofiber membrane, preoxidation and carbonization. In addition, the performance optimization methods and application progress of PAN based carbon nanofiber membranes were reviewed.

Keywords : polyacrylonitrile ; electrospinning ; carbon nanofiber membrane ; preparation ; performance optimization ; application

随着科学技术的不断发展,科技领域对材料性能提出越来越高的要求,纳米材料已成为推动当代科学进步的重要支柱之一。纳米纤维由于比表面积大、柔韧性好,成为纳米技术的研究热点。碳纳米纤维(CNFs)是由多层石墨片卷曲而成的纤维状新型纳米碳材料,它的直径一般在10~500 nm,是介于碳纳米管和普通碳纤维之间的准一维碳材料。它兼具有碳纤维和碳纳米管的优异特性,诸如低密度、高比模量、高比强度、高导电性、比表面积大、结构缺陷少等,因此受到国内外研究学者的高度关注。由CNFs构成的膜材料具有高的孔隙度,良好的柔韧性,同时兼具有纳米纤维的优异特性,可应用于纺织、医药、能源、电子、航空、智能武器等领域^[1-3]。

CNFs膜有许多制备方法,主要包括化学气相沉积法(CVD)、固相合成法和静电纺丝法等^[4-11]。其中,静电纺丝法是最重要的方法之一,它在控制纤维内径、表面形态和取向程度等方面比其它制备方法具有显著的优势,同时碳源丰

富、设备简单、工艺可控、生产连续,是当前用于直接制备纳米纤维乃至纳米纤维膜的最便捷有效的方法之一^[12-16]。笔者综述了近年来国内外学者基于静电纺丝方法制备CNFs膜的主要工艺过程、性能改进方法及应用研究进展。

1 静电纺丝法制备 CNFs 膜工艺过程

静电纺丝法制备CNFs膜工艺过程主要分为三个部分:聚丙烯腈(PAN)CNFs膜的制备、预氧化处理、炭化处理。

1.1 静电纺丝制备前驱体 CNFs 膜

纳米纤维膜是由许多纳米纤维累积而成的。前驱体纳米纤维制备是决定CNFs长径比和连续性的最主要阶段,主要利用静电纺丝完成。静电纺丝设备的基本结构一般包括5部分:正负高压电极、注射泵(器)、喷头和接收装置^[6]。首先在注射器内装入高分子溶液或者熔体,喷头接正电压,而收集装置连接负压或者接地,接通电源后利用高压电场使聚合物溶液或者熔体带电,液滴受到的静电作用力与其自身的表面张力方向相反。随着电场强度增加,静电作用力增加,

通信作者: 于倩倩, 硕士, 副研究员

收稿日期: 2021-07-23

引用格式: 于倩倩, 陈刚, 王启芬, 等. 基于静电纺丝技术 PAN 基碳纳米纤维膜性能及应用研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 166-174.

Yu Qianqian, Chen Gang, Wang Qifen, et al. Research progress on properties and applications of PAN-based carbon nanofiber films based on electrospinning technology[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 166-174.

液滴逐渐被拉伸成为“泰勒锥”;静电作用力继续增加,聚合物溶液因液滴表面的静电作用力超过其表面张力从而形成喷射流,这些射流在高压电场中经过不稳定拉伸、溶剂挥发与凝固,最终沉积在接收板上成为纳米纤维,经过累积最终形成纳米纤维膜。

静电纺丝制备纳米纤维中影响因素众多,主要参数对纤维形貌的影响因素见表 1^[17],其中工艺条件对纳米纤维形貌起着决定作用。因此,合理优化和控制静电纺丝工艺是获得性能优良的 CNFs 膜的重要途径。

表 1 主要参数对纤维形貌的影响

参数	对纤维形貌的影响
高分子聚合物分子量	分子量增加有利于提高电纺丝纤维的均匀性,减少球状物和液滴的出现
溶液黏度	黏度过低会使纺丝以液滴形式出来,或者纤维中出现球状物,影响纤维形貌
电导率	电导率增加纤维直径变小,有利于增加纺丝均匀
表面张力	没有明确的相关性,但是表面张力会导致射流的不稳定性
电压强度	增大电压强度能使纤维直径变小
接收距离	过小或者过大的距离都会使纤维产生珠状物
溶液流速	流速减小使得纤维直径变小,过高的流速也会产生珠状物
针头直径	针头直径的增大对纤维直径影响并不明显,有略微增大趋势
针头形状	比如同轴电纺结构针头可制备中空结构或核壳结构纤维,多针头可提高电纺效率
温度	温度越高往往纤维直径越小
湿度	过高的湿度会使纤维中产生圆孔

1.2 预氧化

预氧化是将前驱体薄膜在空气氛围中进行加热处理,主要是为了提高前驱体薄膜的耐热性,防止其在炭化阶段纤维发生熔融。PAN 纤维的预氧化过程较为复杂,主要发生 4 种化学反应,即环化、脱氢、氧化及裂解。环化与脱氢反应阶段是预氧化过程的关键^[18-19],在这两个阶段过程中前驱体薄膜将形成耐热梯形稳定结构。有资料表明^[20],如果预氧化程度不足,炭化时易使纤维产生空洞等缺陷,预氧化过度则影响纤维结构的重排。因此,是否充分进行预氧化是得到高质量 CNFs 的关键技术问题^[21-22],对纤维的结构和性能具有较大影响。

闫涛等^[23]为了研究 CNFs 的预氧化制备过程工艺参数,通过静电纺丝方法制备了具有高取向的 PAN 纳米纤维束,探讨了预氧化温度及时间对纳米纤维的结构和性能的影响。试验发现,随着预氧化温度的提高,纳米纤维的结晶度先增加后减小;预氧化温度在 260~280℃、时间为 1~2 h 之间时较为合适。张旺玺等^[24]利用静电纺丝法制备了 PAN 纳米纤维,预氧化过程发现,预氧化温度升高可使纤维内部分子结构发生变化。赵从涛等^[25]利用静电纺丝法制备的 PAN 纳米纤维毡,研究了预氧化程度对纳米纤维毡性能的影响,

发现随着预氧化程度的提高,纳米纤维毡的拉伸性能增加,预氧化温度在 220~250℃时纳米纤维毡的质量损失率最高,265℃得到预氧化程度较佳的预氧化毡。钟晶^[26]利用静电纺丝法制备了 CNFs,通过 X 射线衍射(XRD)分析发现,PAN 链状分子随着温度升高逐渐演变成稳定的梯形结构;力学性能测试结果表明,预氧化温度升高,纤维刚性逐渐增加,断裂伸长率先增大后减小,拉伸强度则逐渐降低;预氧化纤维必须在 270℃下恒温 20 min 才可达到预氧化标准。

1.3 炭化

炭化与预氧化不同的是将纳米纤维膜在惰性气体中进行热处理,从而去除纤维中可挥发的非碳组分,同时残留的碳经重排,并局部形成类石墨微晶结构。炭化可使纤维结构具有一定的孔隙度和有序结构,主要包括纤维软化、纤维硬化收缩两个重要的阶段,前一阶段中温度主要影响纤维形态,后一阶段温度主要决定纤维的收缩和孔隙的形成^[27]。

炭化工艺中,炭化温度和升温速率是决定碳纤维性能的关键因素。炭化温度直接影响纤维拉伸强度、拉伸弹性模量、导电和导热等性能,炭化过程中升温速度太快则会导致纤维中有空隙、裂纹的产生。Zhou Zhengping 等^[28]研究了 CNFs 束的力学性能,发现在炭化温度为 1 000~2 200℃的范围内,随着炭化温度的升高,CNFs 束的拉伸强度和拉伸弹性模量呈上升趋势。C. Kim 等^[29]把 PAN 电纺纤维在 700~1 000℃下炭化处理,发现一定范围内提高炭化温度可以降低纤维的直径,同时使其电导率显著提高。S. N. Arshad 等^[30]将静电纺 PAN 纳米纤维预氧化后,分别在不同温度下进行炭化得到了 CNFs,发现在 1 400℃炭化的 CNFs 拉伸强度最高,达到 (3.5 ± 0.6) GPa。赵从涛^[31]利用静电纺丝法制备了 PAN 纳米纤维毡,炭化后得到 CNFs 毡。在 CNFs 毡中,热处理温度低于 825℃时,电导率呈缓慢增长趋势;温度高于 825℃时,电导率急剧增加。郝玉亭^[32]根据预氧丝的热重-差热分析分析结果,发现在 600℃以后,PAN 的分解逐渐趋于稳定。最后将预氧化纤维毡固定在氧化铝陶瓷片并保持一定张力进行炭化,炭化工艺为:先在 5℃/min 的升温速率下升至 270℃保温 30 min;然后以 5℃/min 升温速率分别升至 900,1 000,1 100℃,分别保温 1 h,最后在 N₂ 气氛下冷却至室温后取出试样,最终得到形状规则的 CNFs 毡。经过电性能测试后得出结论为:1 000℃热处理温度下得到的纳米纤维电容性能最优,可充放循环稳定性较好。

另外,炭化过程保持适当的张力也是非常重要的^[33-37]。主要是因为纤维在炭化高温环境中由梯形结构逐渐转变为碳网结构,牵伸可以使碳网层面沿纤维轴发生取向,并产生一定应力,改善纤维的取向度,从而使纤维力学性能提高;另外,炭化过程中一些小分子的逸出会使纤维内部产生孔洞、

通道和缺陷,导致碳纤维力学性能降低,而施加一定的张力,可以使这些缺陷减小,形成针形孔隙,甚至消失。

李丽娅等^[38]研究发现,炭化工艺中张力可使纤维拉伸强度和拉伸弹性模量呈逐渐增大的趋势。秦志全^[39]研究了炭化张力对碳纤维拉伸强度和拉伸弹性模量的影响,研究结果表明,炭化过程施加一定的张力可提高纤维的力学性能。拉伸强度和拉伸弹性模量先随张力增加而增大,达到最佳值后,张力继续增加,纤维拉伸强度则显著下降,但拉伸弹性模量变化不大,基本保持一定值。瞿梅梅^[40]采用静电纺丝技术制备了 PAN CNFs,研究了最高炭化温度及炭化过程中施加的张力对纤维结构与性能的影响。研究发现,炭化温度升高,CNFs的石墨化程度逐渐增大,孔隙率呈增加趋势;CNFs的密度、拉伸强度及拉伸弹性模量均逐渐增加,表明在一定炭化温度范围内,炭化温度增加有利于 CNFs 结构的完善和力学性能的提高;CNFs的密度、拉伸强度、拉伸弹性模量随张力的增加均先增大后减小,当施加的张力为 20 cN 时,CNFs 的整体性能最好,因此,在炭化过程中施加适当的张力,有助于 CNFs 结构的完善和力学性能的提高。

2 PAN 基 CNFs 膜性能优化方法

随着 PAN 基 CNFs 静电纺丝制备技术水平的不断提高,PAN 基 CNFs 膜性能得到更深入的研究,其应用领域也越来越广泛,因此对 PAN 基 CNFs 的力学性能和电、热等各种性能提出更高的要求。所以,如何对 PAN 基 CNFs 膜进行改性,使其获得更优异的性能也越来越受到关注。目前,研究报道中对 PAN 基 CNFs 膜性能优化方法主要包括:CNFs 取向排列法、CNFs 膜造孔处理、CNFs 中空化处理、CNFs 掺杂处理及表面改性等。

2.1 CNFs 取向排列法

由于 CNFs 具有各向异性,因此,取向排列的 CNFs 膜可以极大提高膜沿纤维排列方向上的力学、导电、导热等性能。通常,制备规则取向排列的 CNFs 膜是在静电纺丝法制备纳米纤维原丝过程中实现的。

研究人员可以通过采用改进收集装置、添加辅助电极等方法来控制电场分布,改变射流在针头和收集装置之间所存在电场中的运动轨迹,从而抑制了射流的不稳定性,获得取向排列的纳米纤维^[1]。目前制备取向排列纳米纤维应用较多的是滚筒收集装置、平行板电极收集装置和圆盘式收集装置。叶靖^[41]利用静电纺丝技术制备了取向排列的纳米纤维膜,收集装置采用了滚筒法。研究过程发现,滚筒转速的增加可显著提高纳米纤维的取向程度,且取向纳米纤维的平均直径小于杂乱纳米纤维。当转速达到 2 500 r/min 时,取向 CNFs 内部会形成晶格结构。电阻率测试结果表明,取向 CNFs 膜取向方向与垂直方向电导率存在差异,垂直方向电

阻率比取向方向提高了 28%;取向 CNFs 膜导电性能较杂乱 CNFs 膜优异,电阻率降低了 72%。常振军^[42]分别利用自制的平板铜电极和自制的特殊滚筒作为静电纺丝收集装置,制备了高取向排列的含有碳纳米管(CNTs)的 PAN-CNFs。纤维的直径为 50~100 nm,且直径的分布比较均一。使用平板铜电极作为收集装置时,他认为纳米纤维取向排列是因为静电纺丝喷出的纳米纤维全部同时带正电荷,而相对应的电极带有负电荷,纳米纤维受力可以分解成向下的电场力和与两个电极方向平行的库伦力。当纳米纤维在电场力作用下落在两电极之间时,库伦力使纳米纤维受到拉伸,沿两电极之间平行排列,形成高取向排列的纳米纤维。当收集装置为自制特殊滚筒装置时,只有在滚筒转速非常缓慢(1 r/min)和高速(大于 2 000 r/min)条件下,纳米纤维才会发生取向排列。滚筒转速非常缓慢时,纳米纤维有足够的时间在电场作用下进行取向排列;当滚筒高速转动时,滚筒可以带动正在沉积的纳米纤维一起运动,纳米纤维被拉直,缠绕到接收滚筒上。Zhou Zhengping 等^[28]采用圆盘式收集装置制备了取向排列的静电纺纳米纤维束,经过预氧化和炭化后得到取向 CNFs 束。研究发现,CNFs 束具有各向异性,当炭化温度为 2 200℃时,CNFs 轴向电导率为 (840 ± 15) S/cm,垂直轴向方向电导率为 (61 ± 5) S/cm。

通过对纤维进行热牵伸提高纤维内部结构的结晶和取向,也可以获得高取向纳米纤维膜,但关于此方法报道较少。张峰^[43]先通过提高接收辊转速(2 300~2 600 r/min)制备了取向排列的 PAN/单壁碳纳米管(SWCNT)纳米纤维膜,并对膜进行热牵伸,然后进行预氧化和炭化处理,制备了取向排列 CNFs 膜。试验发现热牵伸可以降低 PAN/SWCNT 纳米纤维直径,提高取向度,纳米纤维膜的力学性能得到很大提高。

2.2 CNFs 膜成孔处理

CNFs 多孔化处理可以有效提高纳米纤维的比表面积、电导率以及其耐高温、耐酸碱能力,在大分子吸附、电化学双电层电容、电极催化,以及储氢等领域都具有良好的应用前景。另外,多孔 CNFs(PCNFs)膜可以提高其自身柔韧性,也是制备柔性 CNFs 膜的一种有效途径。PCNFs 可以通过聚合物共混法和聚合物与无机粒子共混法来通过静电纺丝制备^[44]。

聚合物共混法是将 PAN 与其它聚合物共混配制成纺丝液,通过静电纺丝制备复合纳米纤维,然后进行预氧化和炭化处理。炭化过程中,高聚物分解形成孔洞结构,从而得到 PCNFs。纺丝液中聚合物添加量是控制纳米纤维中孔结构及其分布的关键。N. C. Abeykoon 等^[45]将 PAN 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混利用静电纺丝方法制备了 PCNFs,

发现当 PMMA 质量分数为 5% 时, PCNFs 的比表面积最大, 达到 $2419 \text{ m}^2/\text{g}$ 。PMMA 比例过大易产生团聚, 炭化后在纤维内部形成孔结构过大, 造成纤维比表面积降低。PMMA 的含量较低时可以实现 PAN 中的均匀分布, 炭化后在纤维内部形成的孔结构较小而且更均一, 进而提高纳米纤维的比表面积。但当 PMMA 含量过少时, 纤维内部的孔过少, 很难提高纳米纤维的比表面积, 因此实现孔结构的均一和可控是制备高性能多孔碳纳米纤维的关键技术。

在此基础上, 有研究学者对孔结构进行了优化, 制成具有多级孔结构的 CNFs, 可以进一步提高纳米纤维的比表面积。毛芳意^[46]将 PAN 与 PMMA, CaCO_3 在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中混合配制成纺丝液, 然后通过静电纺丝法制备了 PAN/PMMA/ CaCO_3 共混纳米纤维, 在预氧化与炭化处理过程中, PMMA 和 CaCO_3 受热分解, 最终得到 PCNFs。研究中以 PMMA 作为主成孔剂, 以纳米 CaCO_3 作为第二成孔剂, 根据扫描电子显微镜 (SEM) 照片发现 PMMA 产生的孔主要分布在纤维表面, 而纳米 CaCO_3 受热分解后产生 CO_2 所形成的孔通道主要分布在纤维内部。制备的 PCNFs 比表面积最大值达到 $169.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 相比纳米纤维原丝中未添加 CaCO_3 制得的 PCNFs 比表面积增加了 25.7%。CNFs 含有丰富的空洞与缺陷, 提供了有利的负载条件, 可使 Pt 纳米颗粒均匀地负载于载体上; 当 CaCO_3 质量分数为 1% 时, 膜电极 (MEA) 具有最佳的发电性能, 功率密度可达到 $81.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 为纳米纤维原丝中未添加 CaCO_3 制得的 PCNFs 的 1.41 倍, 可作为一种性能优异的催化剂载体和电池中的微孔层材料。

炭化温度对 CNFs 的孔性能具有重要作用。王赫等^[47]采用静电纺丝法制备了 PAN/线性酚醛树脂 (PAN/PF) 纳米纤维, 然后经不同温度炭化处理得到不同结构与性能的 CNFs, 并制备成电极材料。制备的 PCNFs 具有分级多孔结构, 随着炭化温度的增加, PCNFs 的比表面积、孔体积和含量以及微孔比表面积均有明显提升。炭化温度为 1000°C 所制备的 PCNFs 孔性能最佳, 纤维比表面积最大, 对应的电极比电容 ($395 \text{ F}/\text{g}$) 最高; 炭化温度为 1200°C 时, 制备的 CNFs 石墨化程度最高, 对应的电极具有最高的比电容保持率 (63%)。

聚合物与无机粒子共混法是将 PAN 与无机粒子共混, 通过静电纺丝制备复合纳米纤维, 在预氧化和炭化处理过程中, 无机粒子分解形成孔结构从而得到 PCNFs。两种方法比较, 在纺丝液中添加无机粒子获得的孔结构更小更均匀, 对 PCNFs 的电导率、比表面积、孔容量等改善效果也更大。

高利军等^[48]将沸石咪唑酯骨架 (ZIF) 纳米颗粒与 PAN 按照一定比例混合配制成纺丝液, 利用静电纺丝方法制备

了 PAN/ZIF 纳米纤维, 经过热处理后得到 CNFs, 再经过酸刻蚀得到 ZIF 衍生 CNFs 膜。制备的 PCNFs 膜具有良好的柔韧性及丰富的孔道结构, 可在 1.2 V 电压下于 $500 \text{ mg}/\text{L}$ NaCl 溶液中表现出良好的电吸附性能, 脱盐量达到了 $19.92 \text{ mg}/\text{g}$, 比普通 CNFs 提高了一倍以上。王子希等^[49]自制了 ZnCO_3O_4 纳米颗粒, 然后与 PAN 混合, 通过静电纺丝法制备了复合纳米纤维, 炭化处理后得到复合 PCNFs。制备的 PCNFs 中存在大量孔孔相连的通道, 比表面积高达 $210.85 \text{ m}^2/\text{g}$, 组装成的锂硫电池具有典型的充放电平台以及明显的氧化还原峰, 其初始放电比容量为 $759.2 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 经 50 圈充放电循环后, 仍具有 74.0% 的可逆比容量, 相比于普通碳纳米纤维具有更高的比容量和倍率性能。王桂平等^[50]通过同轴静电纺丝方法, 利用蔗渣乙酸木质素与 PAN 混合的纺丝液作为壳层, 添加聚乙烯吡咯烷酮形成多孔结构, 加入乙酰丙酮铁作为磁性物前驱体, 以苯乙烯/丙烯腈共聚物 (SAN/PAA) 溶液作为芯层, 经炭化处理后得到木质素基磁性中空多孔复合纳米碳纤维 (HPCNFs), 结果发现, 所有 HPCNFs 样品都具有铁磁性, 最高饱和磁化强度为 $3.16 \text{ emu}/\text{g}$, 并表现出良好的吸波性能, 在微波吸收碳材料方面具有较大的发展潜力。

2.3 CNFs 中空化处理

相对于 PCNFs, 中空 CNFs (HCNFs) 是一种具有更高比表面积和柔性的具有中空结构的 CNFs。它是将同轴静电纺丝制备的中空纳米纤维进行预氧化、炭化等热处理后得到的一种碳纳米材料。同轴静电纺丝制备中空纤维的原理一般是将易溶解或易挥发的物质 (如矿物油、甲基硅纸等) 作为核层, 以 PAN 溶液为壳层同轴电纺后, 预氧化和炭化处理时再以加热的方式去除核层即可得到 HCNFs。具体方法是: 同轴电纺时, 将核层和壳层材料的溶液分装在两个不同的注射器内, 在高压电场作用下, 壳层液体经高频拉伸, 高速喷射时带动核层溶液沿着壳层同轴运动, 两者固化成为同轴复合纳米纤维, 在后续的预氧化及炭化过程中去除核层材料, 留下壳层材料, 即得到 HCNFs^[1]。L Trunghieu 等^[51]利用同轴静电纺丝制备了 SAN/PAA 共聚物复合纤维, 其中 SAN 为壳结构, PAA 为核结构, 炭化过程中 PAA 分解, 最终得到 HCNFs。其作为锂离子电池的正极材料时, 离子可从纤维内部和外部同时通过, 使其电容量提高近 20%。

同轴静电纺丝制备 HCNFs 时, 影响因素众多, 诸如壳液质量分数、芯液与壳液的流速以及两者界面关系等都是影响 HCNFs 结构形成的关键因素。孙良奎等^[52]采用 PAN 溶液为壳层, 甲基硅油为芯层, 利用同轴静电纺丝技术制备出外径为 $3 \mu\text{m}$ 的同轴 PAN 复合纳米纤维, 经过预氧化和炭化处理后得到的 HCNFs, 试验过程中发现当芯液/壳液

流速比相当时得到中空结构纤维,预氧化时芯液开始挥发,炭化时有机物分解形成中空结构,最终纤维收率为31.26%。刘瑛岩等^[53]在利用同轴静电纺丝法制备HCNFs时则发现,较高的壳溶液质量分数以及壳溶液与核溶液之间较低的界面张力有利于电纺过程中空心纳米纤维的形成。主要是因为壳溶液必须有足够的黏度以能够包覆芯液。

有学者将多孔结构与中空结构相结合,制备了具有分级多孔中空结构的CNFs(HPCNFs)。汪满意等^[54]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液为芯层通过静电纺丝法制备含有添加多壁碳纳米管(MWCNTs)和氯化锌(ZnCl_2)的有序排列PAN基中空微纳米纤维,经预氧化、炭化和酸化处理后得到多孔PAN基HPCNFs。壳层流速一定,调节芯层流速为0.08, 0.06 mL/h时,分别得到单中空和两中空纳米纤维。研究发现MWCNTs增加了PAN-CNfS的表面粗糙度,而 ZnCl_2 增加了纤维表面的孔洞结构;两个中空PAN/MWCNTs/ ZnCl_2 -CNfS的比表面积达到 $356.8 \text{ m}^2/\text{g}$,是PAN碳纤维的3.7倍;多孔两中空PAN/MWCNTs CNfS具有更好的电容性能。李树锋等^[55]为制备具有较高孔隙率的PAN活性中空CNfS(AHCNF),以自行制备的PAN为原料,以PMMA为芯层,以PVP为致孔剂,经同轴静电纺丝、预氧化、炭化、活化后制备得到AHCNFs。结果表明,PAN-AHCNFs横截面呈明显的中空结构,未添加PVP的纤维壁较为致密,添加PVP后,AHCNFs的总比表面积从 $55.719 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $532.639 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容从 $0.070 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.312 \text{ cm}^3/\text{g}$,介孔平均孔径从 3.408 nm 增加到 4.309 nm ,收率从27.14%降低到9.44%。

2.4 其它方法

除了改变CNfS的排列结构和微观结构外,通常也可通过在纳米纤维引入新的元素,或者无机纳米颗粒等掺杂方法来赋予CNfS膜更优异的柔韧性和导电、导热等其它功能特性。刘渊等^[56]通过将苯并噁嗪、PAN和乙酰丙酮铁共同静电纺丝的方式制备了柔性良好的CNfS薄膜。引入结构设计的苯并噁嗪可以有效地将N、O、S等杂元素引入CNfS薄膜,从而有效地提高电极的赝电容特性及电解质对电极的浸润性。邢宇声等^[57]将PAN和Si/ TiO_2 粉末混合后,通过静电纺丝制得PAN/Si/ TiO_2 纳米纤维膜,然后炭化得到复合CNfS膜。发现复合CNfS膜可较好地包覆Si/ TiO_2 颗粒,具有良好的导电性、循环稳定性和较高的容量。

对纤维表面进行活化和修饰也是改善CNfS性能的一种有效方法。陈永芳^[17]分别利用化学活化法和气体活化法对静电纺CNfS表面进行了表面改性。发现在高温下利用KOH活化后制备的CNfS在碱性和酸性电解液中都表现出良好的氧还原(ORR)催化活性和稳定性;经气体活化后

的CNfS在碱性条件下表现出良好的ORR反应活性以及超越商用PVC催化剂的稳定性和抗甲醇性。雷研^[58]先利用PAN为碳源,经过静电纺丝、预氧化、炭化后制备柔性CNfS膜,再进一步通过水热法在CNfS表面定向生长一层 TiO_2 纳米棒阵列。制备纤维膜具有超亲水及水下超疏油性能,能够有效分离表面活性剂稳定的油水乳液;循环使用8次后依然能够保持原来的形貌和分离能力,具有良好的循环使用性能。谢慧等^[59]利用铂纳米(PtNPs)颗粒良好的导电性和催化活性,采用水热法将纳米铂(PtNPs)负载于静电纺CNfS表面得到Pt/CNFs复合纳米纤维,进一步利用电沉积法将纳米金(AuNPs)形成于Pt/CNFs表面得到三元纳米材料修饰电极(Au/Pt/CNFs/CILE),该修饰电极具有良好的电化学性能。

3 静电纺PAN-CNfS应用领域

CNFs由于具有质轻、高强、导电、导热、结构稳定性好等优异性能,且利用静电纺丝法制备的CNfS形态均一、连续性好、工艺可控、成本低廉。因此,静电纺PAN-CNfS的应用十分广泛,诸如用作超级电容器、储能材料、电池电极材料、催化材料等。

3.1 储能领域的应用

CNFs由于具有较高的导电率和比表面积,在储能领域得到了广泛的应用,主要用作超级电容器、锂电池、太阳能电池等储能器件的电极材料。王伟燕^[60]利用静电纺丝方法制备了PAN/ MnCl_2 纳米纤维膜,经 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 浸润后,加捻和炭化,得到CNfS/ MnO_2 复合CNfS束;再在纤维束表面沉积一层聚苯胺(PANI),最终得到了PANI/CNFs/ MnO_2 复合线状电极材料,制备过程中未添加任何导电剂或者粘接剂,与 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 电解液组成了超级电容器,最大比容量可达到 142.31 F/g 。但由于静电纺丝过程中金属盐 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的加入,导致溶液中的同种电荷排斥力增加,收集到的纤维易弯曲,一定程度影响了纤维的导电性。

有研究认为CNfS作为电极时,含氮基团在锂离子的存储中起主导作用。王靖靖等^[61]利用静电纺丝制备了PAN-CNfS,系统地研究了氮的种类及含量对锂离子电池(LIBs)中 Li^+ 的储存性能和负极容量的影响。发现 Li^+ 不仅可以存储在石墨化碳层之间,还可以存储在氮功能化引起的缺陷部位,后者主要是由于碳材料的氮掺杂而使LIBs的电化学性能改善。炭化温度为 600°C ,在电流密度为 0.1 A/g 时,循环200次之后比容量高达 560 mAh/g ,即使在 1 A/g 的高电流密度下,循环1000次后比电容量仍然能保持在 200 mAh/g ,这是由于氮含量足够高,从而引起电极的容量增加。

静电纺CNfS膜也可用于被称为新型二次电池之一的

锂硫电池的正极材料以及隔膜中,用于提升锂硫电池的循环稳定性。朱鸿凡^[62] 先是利用静电纺丝法制备了 PAN-碳纳米管-GO 型 CNFs 膜应用于锂硫电池的正极材料中,发现纳米管和 GO 的加入可以明显提升电池性能,在 2C 倍率下循环 200 圈后,容量保持率达到 65.1%,循环稳定性较高。又利用静电纺丝法制备了 PAN-PVP 型、PAN-纳米管型 CNFs,并应用于锂硫电池的隔膜中,发现 PAN-PVP 隔膜性能最突出,初始容量为 1197 mAh/g,循环 200 圈的容量保持率高达 67.2%。

由于 CNFs 比表面积大,化学稳定性好,且电阻率低,它可以提供低电荷转移电阻和大的反应面积,可用作复合材料的载体,再将其负载催化材料的纳米微粒,利用纳米微粒的催化性能及载体的导电性能,以制得低成本高效率的对电极催化材料,可用于染料敏化太阳能电池。肖俊莹等^[63] 首先利用静电纺丝技术制备 PAN-CNf,并在其表面上负载四硫三钴纳米(Co_3S_4) 颗粒,制备复合 CNFs 复合材料,应用于动态扫描量热中,对新型 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 电解液表现出较高的催化活性和高达 9.23% 能量转化效率,说明制备 CNFs 复合材料用于高效染料敏化太阳能电池的方法是可行的。后又合成了负载有 Pt_3Ni 合金的 CNFs 复合材料,并进行过渡金属铬掺杂,制备 CNFs 负载 Cr 掺杂 Pt_3Ni 合金的 CNFs 复合材料。复合材料 $\text{Pt}_3\text{Ni}/\text{CNFs}$ 的能量转化效率达到 8.76%。说明制备复合材料 $\text{Cr-Pt}_3\text{Ni}/\text{CNFs}$ 在降低对电极成本的同时,提高了其光电性能,有望能取代传统的 Pt 作为高效染料敏化太阳能电池的对电极。

3.2 环境领域应用

PAN-CNf 由于质轻、导电、表面积大,具有优异的吸附能力,可作为电极材料用于海水淡化技术中,以提高材料的电吸附除盐能力,降低二次污染。韩玉芳等^[64] 在 PAN 纺丝液中加入 GO、Co 盐、Ni 盐,经静电纺丝技术制成 GO-PAN 纳米级纤维,预氧化和炭化后得到分级多孔碳纳米管/石墨烯-碳纳米纤维($\text{CNTs}/\text{G-CNf}$) 复合材料。制备的复合纳米纤维,石墨烯均匀分布在内部,碳纳米管大量生长在表面,大大增加了材料的比表面积,高达 $223.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。将 $0.5 \text{ g CNTs}/\text{G-CNf}$ 组装成电容去离子技术(CDI)电极,在 NaCl 的质量浓度为 200 mg/L 、处理时间为 10 min 的条件下,最大除盐量达 8.17 mg/g 、除盐效率 20.47%;并且 5 次循环使用后,除盐量和除盐效率下降不大,说明这种分级多孔的电极材料具有优异的除盐性能和可再生循环吸附能力。也有研究学者将其应用到重金属离子的治理技术中。潘新颖等^[65] 分别将石墨烯、石墨粉、碳纳米管加入到 PAN 纺丝液中,采用静电纺丝技术制备了 3 种不同的 CNFs。发现 CNTs-CNf 表面粗糙度大且其石墨化程度最好,晶体结

构更有序,比表面积也最高,这一特点有利于增大吸附材料对铬离子的吸附性能;在 $\text{pH}=3$ 、温度为 25°C 时, CNTs-CNf 对 Cr(VI) 的吸附量能达到 52.8 mg/g ,且循环使用 5 次后,其吸附率能达到初次吸附的 60%,表现出最好的吸附性能。

近年来由于电磁(EM)污染,对轻质且柔性的微波吸收器的需求不断增长。CNFs 膜具有很高的柔韧性和导电性,因此在电磁吸收设备和可穿戴的电磁吸收装置上也有很大的应用前景。但由于碳材料与自由空间阻抗匹配性差,很难单独使用于电磁吸收。因此, Zhao Yijing 等^[66] 将 SiC 引入到静电纺丝制备的 PAN-CNf 膜中,制备了 C-SiC 纳米纤维膜。由于 SiC 与自由空间具有出色的阻抗匹配,在利用其纳米颗粒进行修饰后,入射的微波可以穿透 C-SiC 纳米纤维膜内部,并转化为内部能量,而不被反射。SiC 纳米颗粒和导电 CNFs 基质的导电损耗和极化弛豫损耗消耗了 EM 能量。此外,纳米纤维膜具有优异的柔性和可靠性。C-SiC 纳米纤维膜在 200 次弯曲后的电阻变化小于 20%,并且具有优异的电磁吸收性能。厚度为 2.15 mm 时回波损耗最小值为 -53.7 dB ,厚度为 2.6 mm 时的有效带宽为 7.11 GHz 。因此,这种材料可作为宽带吸波材料应用于柔性碳基二维电磁吸收器中。张飒等^[67] 将 Co 纳米粒子掺杂到采用静电纺丝法制备 CNFs 中,制备了 Co-C 纳米纤维,掺杂后 CNFs 电磁性能得到明显改善,当 Co 纳米粒子质量分数为 7%,涂层厚度为 1.5 mm 时,有效吸收带宽达到最大,为 4.5 GHz ,相比于纯 CNFs,吸波性能得到显著提升。

另外, CNFs 由于导电性和柔韧性好,对半导体具有支撑作用,也常作为 TiO_2 载体应用于光催化材料中。李会敏等^[68] 通过静电纺丝法制备的自支撑材料柔性 TiO_2/CNf ,然后在 AgNO_3 溶液中通过光沉积法制备出三元复合 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CNf}$ 光催化剂。该纤维膜可以直接从废水中取出,减少了过滤、离心等工艺步骤。与纯 TiO_2 相比,由于 TiO_2 在 CNFs 膜上的均匀分布以及 CNFs 本身的导电性,相对于纯粉体 TiO_2 ,三元复合 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CNf}$ 膜对可见光的吸收明显提高,并表现出优异的光催化性能。当掺杂质量分数 1% 的 Ag 时, $\text{Ag@TiO}_2/\text{CNf}$ 对罗丹明 B 有高达 95.30% 的降解效率。经过 5 个循环稳定性测试后,其降解效率仍能达到 88% 以上。

3.3 其它领域

有研究学者利用 CNFs 膜稳定性好、孔隙率大、比表面积大等优点,制备了 CNFs 空气过滤膜。万东阳^[69] 采用静电纺丝和热处理相结合的方法制备了 TiO_2 复合 CNFs 膜,使 CNFs 过滤膜的 PM 捕获效率从 40.7% 提高到 99.92%,膜的压降保持在 70 Pa 以下,品质因数(QF)高达 0.11 Pa^{-1} 。同时, TiO_2 纳米颗粒的小尺寸效应,使复合 CNFs 膜的柔性得到明

显改善。并且,通过设计光照实验证明了所制备 TiO_2 复合 CNFs 膜在紫外光照射下具有优异的 PM 吸附能力,特别是对于 $\text{PM}_{0.3}$ 。

目前,对 CNFs 的大部分研究都集中在功能特性上,对其力学性能较少提及。张峰^[43]利用静电纺丝方法制备了取向排列的 PAN-CNTs 基 CNFs,纤维的最大断裂强度达到 $(2243 \pm 230)\text{MPa}$,拉伸弹性模量为 $(170 \pm 15.8)\text{GPa}$,初步得到适合制备具有一定力学性能的 CNFs 的工艺路线,有望在结构材料领域得到应用。王永帅^[70]则利用 CNFs 的高强度和导电性,制备了环氧树脂/CNFs 复合材料传感器,试验证实 CNFs 对环氧树脂具有增强作用,并分散在环氧树脂中形成导电网络从而提高环氧树脂导电性;并将其作为一种环氧树脂基应变传感器埋入混凝土柱中进行应变监测,提出了监测曲线与标定曲线的修正方法,证明了环氧树脂/CNFs 复合材料可作为一种有效的应变传感器应用于结构的应变监测中。

4 结语

PAN-CNFs 具有导电率高、热稳定性好、比表面积大、孔隙率高和长径比极大等特点,已成为当今材料研究热点之一。尽管目前 CNFs 膜相关研究已取得很大的进展但仍存在以下问题:(1)目前与普通碳纤维相比,CNFs 连续性差,制备效率低、制造成本高、还无法达到工业化生产规模,很多应用也尚处于理论阶段。(2)静电纺丝技术制备 PAN-CNFs 影响因素众多,受电场和接收装置影响,难以得到完全取向排列的 CNFs 膜,导致其整体性能下降。(3)目前制备的 CNFs 柔韧性较低,且不能实现大面积制备,只能用于小体积且对柔韧性要求不高的器件上,一定程度限制了其应用范围。因此,探究如何制备出性能稳定、成本低、适合大规模应用的 CNFs 膜是研究人员努力的方向,同时也应不断扩展新的应用领域,这将对碳纳米纤维产业化起到巨大的推动作用。

参考文献

- [1] 丁彬,等.静电纺丝与纳米纤维[M].北京:中国纺织出版社,2014.
Ding Bin, et al. Electrospinning and nanofibers[M]. Beijing:China Textile and Apparel Press, 2014.
- [2] 赵稼祥.纤维复合材料,2003,48(4):48-50.
Zhao Jiayang. Fiber Composites, 2003, 48(4):48-50.
- [3] 乔辉,等.技术与市场,2010,17(6):13-14.
Qiao Hui, et al. Technology and Market, 2010, 17(6):13-14.
- [4] Collins S, et al. Carbon, 2002, 40:1 089-1 100.
- [5] Jin L C, et al. Chem Phys Lett, 2001, 340(5-6):178-180.
- [6] Merkulov V I, et al. Appl Phys Lett, 2002, 80(25):4 816-4 818.
- [7] 张虎.铜基体上化学气相沉积法原位生长碳纳米材料的研究[D].天津:天津大学,2012.
- [8] 卢诚.固相法合成 LiFePO_4 /C 正极材料的研究[D].青岛:山东科技大学,2011.
Lu Cheng. Study on solid-phase synthesis of LiFePO_4 /C cathode materials[D]. Qingdao:Shandong University of Science and Technology, 2011.
- [9] Chung G S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97:165-170.
- [10] 汪心坤,等.合成材料老化与应用,2019,48(5):127-131.
Wang Xinkun, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(5):127-131.
- [11] Subbiah T, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96:557-569.
- [12] Nayak R, et al. Textile Research Journal, 2012, 82:129-147.
- [13] 李岩,等.材料导报,2011,25(9):84.
Li Yan, et al. Materials Reports, 2011, 25(9):84.
- [14] 李霖,等.材料导报,2019,33:89-93.
Li Lin, et al. Materials Reports, 2019, 33:89-93.
- [15] 宋欣.基于聚丙烯腈的碳纳米纤维复合材料的制备与应用[D].扬州:扬州大学,2018.
Song Xin. Preparation and application of PAN-based carbon nanofiber composites[D]. Yangzhou:Yangzhou University, 2018.
- [16] 刘伟红,等.丝绸,2020,57(12):1-8.
Liu Weihong, et al. Journal of Silk, 2020, 57(12):1-8.
- [17] 陈永芳.电纺 PAN 基碳纳米纤维的表面改性和氧还原性能研究[D].上海:中国科学院大学,2016.
Chen Yongfang. Surface modification and electrocatalytic reduction properties of electrospun PAN-based carbon nanofibers[D]. Shanghai:University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [18] 覃小红,等.东华大学学报:自然科学版,2008,34(5):522-528.
Qin Xiaohong, et al. Journal of Donghua University:Natural Science, 2008, 34(5):522-528.
- [19] 杨茂国,等.合成纤维工业,2005,28(6):5-8.
Yang Maoguo, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2005, 28(6):5-8.
- [20] 刘焕章,等.高科技纤维与应用,2006,2(1):31-35.
Liu Huanzhang, et al. Hi-Tech Fiber and Application, 2006, 2(1):31-35.
- [21] Song C, et al. Journal of Porous Materials, 2009, 16(2):197-203.
- [22] 闫桂花.静电纺制备聚丙烯腈/纳米纤维素基多孔碳材料及电学性能研究[D].郑州:郑州大学,2017.
Yan Guihua. Preparation of Cellulose / PAN based porous carbon nanofibers by electrospinning and electrochemical properties[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2017.
- [23] 闫涛,等.纺织学报,2017,38(2):34-36.
Yan Tao, et al. Journal of Textile Research, 2017, 38(2):34-36.

- [24] 张旺玺,等.合成技术及应用,2008,23(2):11-13.
Zhang Wangxi, et al. Synthetic Technology and Application, 2008, 23(2):11-13.
- [25] 赵从涛,等.合成纤维,2007(12):16-20.
Zhao Congtao, et al. Synthetic Fiber in China, 2007(12):16-20.
- [26] 钟晶.静电纺丝法制备聚丙烯腈纤维及其预氧化的研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2009.
Zhong Jing. Preparation of PAN fiber by electrospinning and preoxidation[D]. Harbin:Harbin University of Science and Technology, 2009.
- [27] 袁玉红.聚丙烯腈基碳纤维预氧化和炭化工艺研究[D].上海:华东理工大学,2009.
Yuan Yuhong. Study on the process of preoxidation and carbonization of PAN-based carbon fiber[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2009.
- [28] Zhou Zhengping, et al. Polymer, 2009, 50(13):2 999-3 006.
- [29] Kim C, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2004, 35:928-933.
- [30] Arshad S N, et al. Carbon, 2011, 49:1 710-1 719.
- [31] 赵从涛.静电纺聚丙烯腈(PAN)纳米纤维及其炭化研究[D].上海:东华大学,2007.
Zhao Congtao. Electrospun PAN-based nanofibers and carbonization[D]. Shanghai:Donghua University, 2007.
- [32] 郝玉婷.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.
Hao Yuting. Process and properties of carbon nanofibers by electrospinning[D]. Harbin:Harbin University of Science and Technology, 2013.
- [33] Lian F, et al. Carbon, 2012, 50(2):488-499.
- [34] Papircr E, et al. European Polymerjournal, 1988, 24(8):783-790.
- [35] Saint F C, et al. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1982, 21(2):337-341.
- [36] Saint F C, et al. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1982, 21(4):666-669.
- [37] Nardin M, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 1990, 137(2):534-545.
- [38] 李丽娅,等.炭素,2000(2):1-5.
Li Liya, et al. Carbon, 2000(2):1-5.
- [39] 秦志全.聚丙烯腈基碳纤维氧化炭化工艺研究[D].北京:北京化工大学,2006.
Qin Zhiquan. Study on the oxidation and carbonization process of PAN-based carbon fiber[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [40] 瞿梅梅.预氧化炭化工艺对电纺 PAN 基碳纤维结构性能的影响[D].北京:北京化工大学,2016.
Qu Meimei. Effect of Preoxidation carbonization process on structure and properties of PAN-based carbon fiber[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [41] 叶靖.聚丙烯腈基取向碳纳米纤维的制备及其电学性能的研究[D].杭州:浙江理工大学,2014.
Ye Jing. Fabrication and electrical properties of PAN aligned carbon nanofibers[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [42] 常振军.聚丙烯腈及聚酰亚胺纳米纤维的定向排布和功能化改性[D].上海:东华大学,2009.
Chang Zhenjun. Alignment and functionalization of polyacrylonitrile and polyimide nanofibers[D]. Shanghai:Donghua University, 2009.
- [43] 张峰.静电纺丝 PAN/CNT 纤维取向结构与力学性能的研究[D].北京:北京化工大学,2009.
Zhang Feng. Study on the orientation and mechanical properties of electrospun polyacrylonitrile nanofiber sheet[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [44] 康卫民,等.纺织学报,2017,28(11):168-176.
Kang Weimin, et al. Journal of Textile Research, 2017, 28(11):168-176.
- [45] Abeykoon N C, et al. RSC Advances, 2015, 5(26):19 865-19 873.
- [46] 毛芳意.具多级孔结构的碳纳米纤维在质子交换膜燃料电池催化剂和微孔层的应用[D].上海:东华大学,2018.
Mao Fangyi. Application of carbon nanofibers with multistage pore structure in proton exchange membrane fuel cell catalyst and microporous layer[D]. Shanghai:Donghua University, 2018.
- [47] 王赫,等.纺织学报,2021,42(1):22-29.
Wang He, et al. Journal of Textile Research, 2021, 42(1):22-29.
- [48] 高利军,等.化工学报,2020,71(6):2 760-2 768.
Gao Lijun, et al. Journal of Chemical, 2020, 71(6) : 2 760-2 768.
- [49] 王子希,等.纺织学报,2020,41(17):10-18.
Wang Zixi, et al. Journal of Textile Research, 2020, 41(17):10-18.
- [50] 王桂平,等.材料导报,2020,34(10):20 159-20 165.
Wang Guiping, et al. Materials Reports, 2020, 34(10):20 159-20 165.
- [51] Trunghieu L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(19):1-7.
- [52] 孙良奎,等.高分子学报,2009(1):64-65.
Sun Liangkui, et al. Acta Polymerica Sinica, 2009(1):64-65.
- [53] 刘瑛岩,等.高电压技术,2015,41(2):403-409.
Liu Yingyan, et al. High-Voltage Technology, 2015, 41(2):403-409.
- [54] 汪满意,等.材料导报,2014,28(4):42-46.
Wang Manyi, et al. Materials Reports, 2014, 28(4):42-46.
- [55] 李树锋,等.纺织学报,2019,40(10):1-6.
Li Shufeng, et al. Journal of Textile Research, 2019, 40(10):1-6.
- [56] 刘渊,等.中国塑料,2021,35(2):34-40.
Liu Yuan, et al. China Plastics, 2021, 35(2):34-40.
- [57] 邢宇声,等.纺织学报,2021,42(3):36-43.
Xing Yusheng, et al. Journal of Textile Research, 2021, 42(3):36-43.

- [58] 雷研. 过渡金属氧化物/碳纳米纤维材料的制备及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2018.
Lei Yan. Preparation and properties of transition metal oxide / carbon nanofiber material[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2018.
- [59] 谢慧,等. 海南师范大学学报:自然科学版,2019,32(3):237-242.
Xie Hui, et al. Journal of Hainan Normal University:Natural Science,2019,32(3):237-242.
- [60] 王伟燕. 基于静电纺丝的碳纳米纤维束制备及其超级电容器应用[D]. 天津:天津理工大学,2018.
Wang Weiyan. Research on carbon nanofibers based on electrostatic spinning and its application of supercapacitor[D]. Tianjin:Tianjin University of Technology,2018.
- [61] 王靖靖,等. 无机化学学报,2020,36(1):31-39.
Wang Jingjing, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020,36(1):31-39.
- [62] 朱鸿凡. 静电纺丝制备的碳纳米纤维在锂硫电池中的应用[D]. 苏州:苏州大学,2016.
Zhu Hongfan. Synthesis of carbon nanofiber by electrospinning method for lithium-sulfur batteries[D]. Suzhou:Soochow University,2016.
- [63] 肖俊莹. 基于碳纳米纤维复合对电极材料的高效染料敏化太阳能电池[D]. 保定:河北大学,2017.
Xiao Junying. Composite counter electrode materials based on carbon nanofibers for efficiency dye-sensitized solar cell[D]. Baoding:Hebei University,2017.
- [64] 韩玉芳,等. 水处理技术,2018,44(3):21-26.
Han Yufang, et al. Technology of Water Treatment,2018, 44(3):21-26.
- [65] 潘新颖,等. 稀有金属材料与工程,2020,49(2):567-571.
Pan Xinying, et al. Rare Metal Materials and Engineering,2020, 49(2):567-571.
- [66] Zhao Yijing, et al. Carbon,2020,171:474-483.
- [67] 张飒,等. 材料工程,2019,47(12):118-123.
Zhang Sa, et al. Journal of Materials Engineering,2019, 47(12):118-123.
- [68] 李会敏,等. 电镀与涂饰,2021,40(5):393-399.
Li Huimin, et al. Electroplating and Finishing,2021,40(5):393-399.
- [69] 万冬阳. 碳基纳米纤维异质结体系的构筑及其PM捕获性能的研究[D]. 郑州:郑州大学,2019.
Wan Dongyang. The construction and PM remove performance of carbon-based nanofiber heterojunction system[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University,2019.
- [70] 王永帅. 碳纳米纤维改性复合材料的应变和损伤演化自感知性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2019.
Wang Yongshuai. Strain and damage evolution self-sensing properties of composites modified by carbon nanofibers[D]. Dalian:Dalian University of Technology,2019.