

静电纺丝法制备钛酸钡纳米纤维的工艺研究

张美玉, 曲 鹏, 常树帆, 刘晓林

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以乙酸钡和钛酸四丁酯为原料, 以聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_w=1\ 300\ 000$) 为粘性剂, 采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术制备了高长/径比的钛酸钡纳米纤维 ($BaTiO_3$ NFs)。研究了乙酸-乙醇-去离子水、乙酸-N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)-去离子水和乙酸-DMF-乙酰丙酮 3 种纺丝溶剂对纤维直径的影响, 结果表明, 经 $900\ ^\circ\text{C}$ 煅烧处理后的 $BaTiO_3$ NFs 主相为立方相。当 PVP 含量为 8.7% (质量分数, 下同) 时, 乙酸-DMF-乙酰丙酮为优化的纺丝溶剂, 此时制备的 $BaTiO_3$ NFs 直径最小, 为 $200\ \text{nm}$, 长/径比最大, 为 100:1; 在此基础上, 又采用正交实验法, 考察了针头到接收器的距离、纺丝液流率和纺丝电压等纺丝参数对 $BaTiO_3$ NFs 纤维长/径比的影响, 结果发现, 当针头到接收器的距离为 $21\ \text{cm}$ 、流率为 $0.5\ \text{mL/h}$ 以及纺丝电压为 $21\ \text{kV}$ 时, 制备的 $BaTiO_3$ NFs 形貌较均匀, 直径为 $200\ \text{nm}$, 长/径比最大, 为 125:1。

关键词: 溶胶-凝胶; 静电纺丝法; $BaTiO_3$ 纳米纤维; 长/径比

中图分类号: TB383; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0623-06

近几十年来, 由于一维 (1D)^[1,2] 纳米材料 (例如, 纳米线、纳米纤维、纳米棒和纳米管等) 具有比零维 (0D) 纳米材料 (例如, 纳米颗粒) 更大的长/径比^[3,4], 在过滤阻隔、生物医学、光电材料、声学材料和储能材料等方面具有潜在的应用前景而引起科学界的广泛关注^[5]。静电纺丝法是制备纳米纤维非常简单直接的技术^[6]。静电纺丝过程中, 因为带电粘性剂高分子之间相互排斥限制了纳米纤维成核、生长和聚结等过程, 能够有效控制纳米纤维的形貌和尺寸, 因而静电纺丝法可以用于预定形貌和尺寸的纳米纤维的可控制备^[7]。结合传统的溶胶-凝胶工艺, 静电纺丝法最近已被扩展到制造各种类型的纳米纤维^[8], 促进发现了材料在纳米尺度下的新功能和特性^[9]。

$BaTiO_3$ 是 ABO_3 型钙钛矿结构的环保陶瓷材料^[10], 具有高介电常数 (>1800)、低介电损耗 (<0.02)^[11] 等优良性能, 已被广泛应用于电容器、传感器、随机存取存储器 and 许多介电复合材料。以高长/径比 $BaTiO_3$ NFs 作为填料有利于提高聚合物基复合材料的储能性能^[12,13]。与低长/径比陶瓷填料相比, 高长/径比无机填料通过垂直于外部电场作用进而降低局部场浓度, 是提高复合材料柔性和击穿场强有效的增强剂^[14-16]。Wang 等^[14]发现, 以静电纺丝法所得 $500\ \text{nm}$ $BaTiO_3$ NFs 为填料制备的聚合物基复合材料的介电常数随 $BaTiO_3$ NFs 长/径比增大而增大; 当 $BaTiO_3$ NFs 长/径

比从 3 增大到 15 时, 材料介电常数从 6.5 增加到 12。Zhang 等^[17]发现, 具有最高长/径比 $BaTiO_3$ NFs 的复合材料在相同电场下表现出最高的储能密度。综上, 高长/径比 $BaTiO_3$ NFs 填料为制备和定制高能量密度电容器提供了潜在途径。

目前, 已经制备出了具有一定长/径比的 $BaTiO_3$ NFs。例如, Wei 等^[18]通过静电纺丝法合成了直径约 $400\ \text{nm}$ 且长/径比为 25:1 的 $BaTiO_3$ NFs。Tang 等^[15,19]利用两步水热法制备了直径为 $470\ \text{nm}$ 、长/径比分别为 46:1 和 31:1 的 $BaTiO_3$ NFs。但是, 制备的 $BaTiO_3$ NFs 的长/径比仍不能满足有机-无机储能材料对高储能密度和低介电损耗等使用要求。因此, 本实验系统地研究了纺丝溶剂体系和纺丝参数 (包括纺丝液流率、纺丝电压及针头到接收器的距离等) 制备工艺条件^[20]对 $BaTiO_3$ NFs 长/径比的影响, 以制备出较高长/径比的 $BaTiO_3$ NFs。

1 实 验

实验原料: 乙酸钡 ($BaAc_2$, 纯度 99%, 天津市福晨化学试剂厂); 钛酸四丁酯 ($Ti(OBu)_4$, 纯度 98%, 北京市昌平京香化工厂); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_w=1\ 300\ 000$, 上海紫一试剂厂); 乙酰丙酮 (AcAc, 纯度 99%, 天津市光复精细化工研究所); 冰醋酸 (HAc, 纯度 99.5%, 北京化工厂); 乙醇 (EtOH, 纯

收稿日期: 2019-02-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51372014)

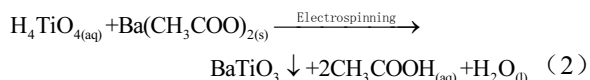
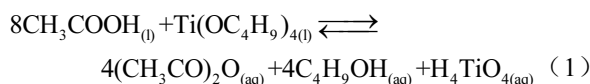
作者简介: 张美玉, 女, 1991 年生, 硕士生, 北京化工大学化工学院, 北京 100029, 电话: 010-64443507, E-mail: 18810868951@163.com

度 99.7%，北京化工厂)；N,N-二甲基甲酰胺 (DMF，纯度 99.5%，北京化工厂)。

实验设备：称量天平 (AL204，梅特勒-托利多公司)；磁力搅拌器 (DF-101S，郑州长城科工贸有限公司)；鼓风干燥箱 (101-0AB，北京中兴伟业仪器有限公司)；注射器 (MIC-09NP，广东益邦生物医疗有限公司)；高压电源 (DW-P303-1ACFO，东文高压电源天津股份有限公司)；马弗炉 (SX2-4-10A，天津市中环实验电炉有限公司)；X 射线衍射仪 (XRD，Y-2000，日本岛津)；热重分析仪 (TGA，TGA-60，日本 Shimada 公司)；傅里叶红外光谱仪 (FT-IR，Nicolet 6700，美国 Thermo 公司)；扫描电子显微镜 (SEM，S-4700，日本日立)。

1.1 制备过程

采用静电纺丝法制备 BaTiO₃ NFs，反应原理见式 (1)和式(2)：



1.1.1 纺丝液的配置

采用溶胶-凝胶法配置纺丝液。以乙酸-DMF-乙酰丙酮作为纺丝溶剂，配置溶胶-凝胶流程如图 1。将乙酸钡溶解于乙酸中并在 40 °C 水浴下搅拌均匀，同时将定比的钛酸四丁酯溶解于乙酰丙酮中并在 40 °C 水浴中搅拌 30 min 形成混合液 A，将两者混合均匀形成混合液 B。再将 DMF 加入混合液 B 中搅拌一定时间后加入 8.7% PVP，搅拌 90 min，待 PVP 完全溶解，得到黄色透明均匀的溶胶-凝胶 C。以乙酸-乙醇-去离子水和乙酸-DMF-去离子水作为纺丝溶剂配置纺丝液同上。

1.1.2 静电纺丝

采用静电纺丝法制备 PVP-BaTiO₃ NFs。静电纺丝

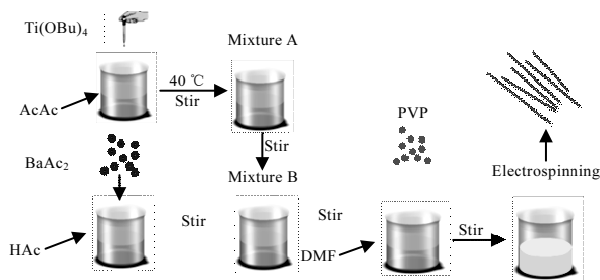


图 1 BaTiO₃ NFs 纺丝液制备流程图

Fig.1 Schematic drawing of BaTiO₃ NFs spinning solution fabrication

装置主要由高压电源、液体供给装置和纤维收集装置 3 部分组成，如图 2 所示，高压电源正极连接针头，负极接地，针头与接收器的距离为 19 cm。将配置好的纺丝液注入带有金属针头的注射器中，控制纺丝液流率为 1 mL/h，纺丝电压为 19 kV。样品编号和静电纺丝参数见表 1。

1.1.3 煅烧处理

采用煅烧处理技术制备 BaTiO₃ NFs。

将用静电纺丝法合成的 PVP-BaTiO₃ 复合纳米纤维在 80 °C 的干燥箱中干燥 3 h，然后以 3 °C/min 的升温速度从 20 °C 加热到 900 °C，保温 3 h，最后自然冷却到室温，得到 BaTiO₃ NFs。

1.2 表征与测试

采用 X 衍射仪对 BaTiO₃ NFs 进行物相分析，扫描范围为 20°~70°，扫描速率 5°/min。采用 SEM 表征 BaTiO₃ NFs 微观形貌并用热重分析仪测试 TGA 曲线。

2 结果与讨论

2.1 纺丝溶剂的优化

图 3 是保持其它工艺条件不变时，以纺丝溶剂为变量分别制备编号为 A~C 的 BaTiO₃ NFs，并采用 SEM 表征 BaTiO₃ NFs 的微观形貌。当采用乙酸-乙醇-去离子水作为纺丝溶剂时，样品形貌如图 3a，BaTiO₃ NFs 直径为 800 nm，长度为 15 μm，最大长/径比为

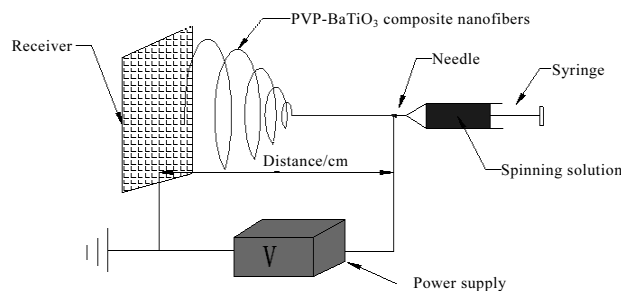


图 2 静电纺丝装置示意图

Fig.2 Schematic drawing of electrospinning device

表 1 样品编号和静电纺丝参数

Table 1 Sample number and electrospinning parameters

No.	Spinning solvent	Distance/cm	Flow rate/mL·h ⁻¹	Voltage/kV
A	Acetic acid-ethanol-deionized water			
B	Acetic acid-DMF-deionized water	19	1	19
C	Acetic acid-DMF-acetylacetone			

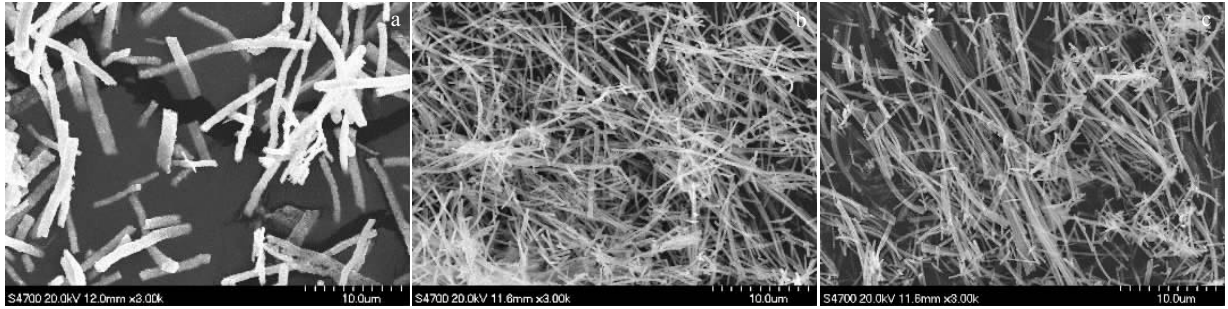


图 3 BaTiO₃ NFs 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of BaTiO₃ NFs samples: (a) A, (b) B, and (c) C

19:1，且纤维形貌不均匀；当采用乙酸-DMF-去离子水作为纺丝溶剂时，如图 3b，BaTiO₃ NFs 直径约为 200 nm，长度约为 15 μm，最大长/径比为 75:1；当采用乙酸-DMF-乙酰丙酮作为纺丝溶剂时，如图 3c，BaTiO₃ NFs 直径约为 200 nm，长度约为 20 μm，最大长/径比可达 100:1。

综上所述，以 BaTiO₃ NFs 最大长/径比和纤维形貌均匀性为依据，选择乙酸-DMF-乙酰丙酮 (C) 作为 BaTiO₃ NFs 的较佳纺丝溶剂。

2.2 粉体物相表征

2.2.1 粉体晶相分析

图 4 是 BaTiO₃ 粉体的 XRD 图谱。由图知，未煅烧的 PVP-BaTiO₃ 复合纳米纤维是无定形的。900 °C 煅烧 3 h 并经酸洗除杂后，没有其他可见的杂质峰，BaTiO₃ NFs 的衍射峰与标准卡片 PDF#05-0626 吻合，说明 BaTiO₃ NFs 主晶相是立方相结构，且结晶性良好。

2.2.2 粉体 TGA 分析

图 5 是 BaTiO₃ 粉体的 TGA 曲线。100 °C 以下的质量损失是由于水分的蒸发^[21]，150~350 °C 之间的质

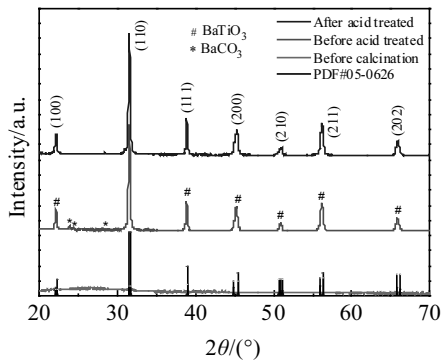


图 4 BaTiO₃ NFs 样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the as-prepared BaTiO₃ NFs samples

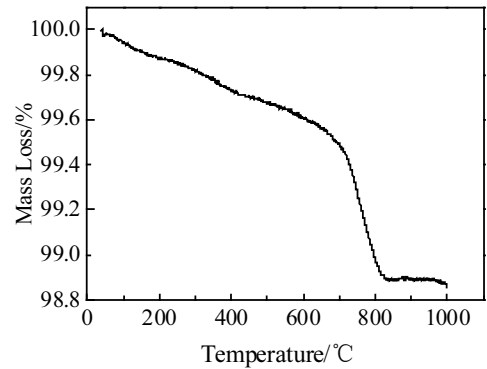


图 5 BaTiO₃ NFs 样品的 TGA 曲线

Fig.5 TGA curve of the as-prepared BaTiO₃ NFs sample

量损失是由于 DMF 的分解^[22]，350~650 °C 之间的质量损失是由于 PVP 和乙酸分子的分解^[21]，在 650~775 °C 之间的质量损失可能是由于乙酸钡的分解^[23]。质量减轻在 825 °C 以下基本完成，说明大部分有机基团在大约 900 °C 消失。因此，选择 900 °C 的煅烧温度可以确保所有有机物被排出。

2.3 BaTiO₃ NFs 纺丝参数的优化

确定了纺丝溶剂为乙酸-DMF-乙酰丙酮以后，纺丝参数对 BaTiO₃ NFs 形貌和尺寸的影响至关重要。以针头到接收器的距离、纺丝液流率和纺丝电压为变量，设置正交实验表如表 2 所示。分别合成 9 组编号为 1#~9# 的 BaTiO₃ NFs 样品。图 6 是 BaTiO₃ NFs 的 SEM 照片。统计 BaTiO₃ NFs 的长度并计算长/径比，结果如表 3 所示。

由表 3 看出，当改变纺丝参数时，BaTiO₃ NFs 的直径保持在 200 nm 左右，而纤维长度在 6~25 μm 之间。当纺丝参数为距离 21 cm、流率 0.5 mL/h 和电压 21 kV 时 (7#)，在 900 °C 下保温 3 h，制备的 BaTiO₃

表 2 正交实验参数

Table 2 Four factors and three horizontal orthogonal experiment parameters

Number	Distance/cm	Flow rate/mL·h ⁻¹	Voltage/kV
1#	15	0.5	15
2#	15	1	18
3#	15	1.5	21
4#	18	0.5	18
5#	18	1	21
6#	18	1.5	15
7#	21	0.5	21
8#	21	1	15
9#	21	1.5	18

NFs 直径在 200 nm 左右, 长度平均为 25 μm, 此时最大长/径比 125:1。综上可知, 纺丝溶剂主要影响着纤维直径和长度的大小, 而纺丝参数以改变纤维长度为主。

通过分析反应过程发现, 加入的催化剂乙酰丙酮抑制 Ti(OBu)₄ 水解, 缩短凝胶时间, 导致 BT NFs 更长^[24]; 溶剂 DMF 可以增大纺丝溶液黏度和表面张力, 使纤维直径减小^[25]; 相比之下, 以乙醇为溶剂的纺丝溶液黏度和表面张力减小, 导致纤维直径增大^[26]; 适量的乙酸, 平衡和稳定水解和聚合过程, 改善纤维表面形态^[27]。乙酸、DMF 和乙酰丙酮三者共同作用使得

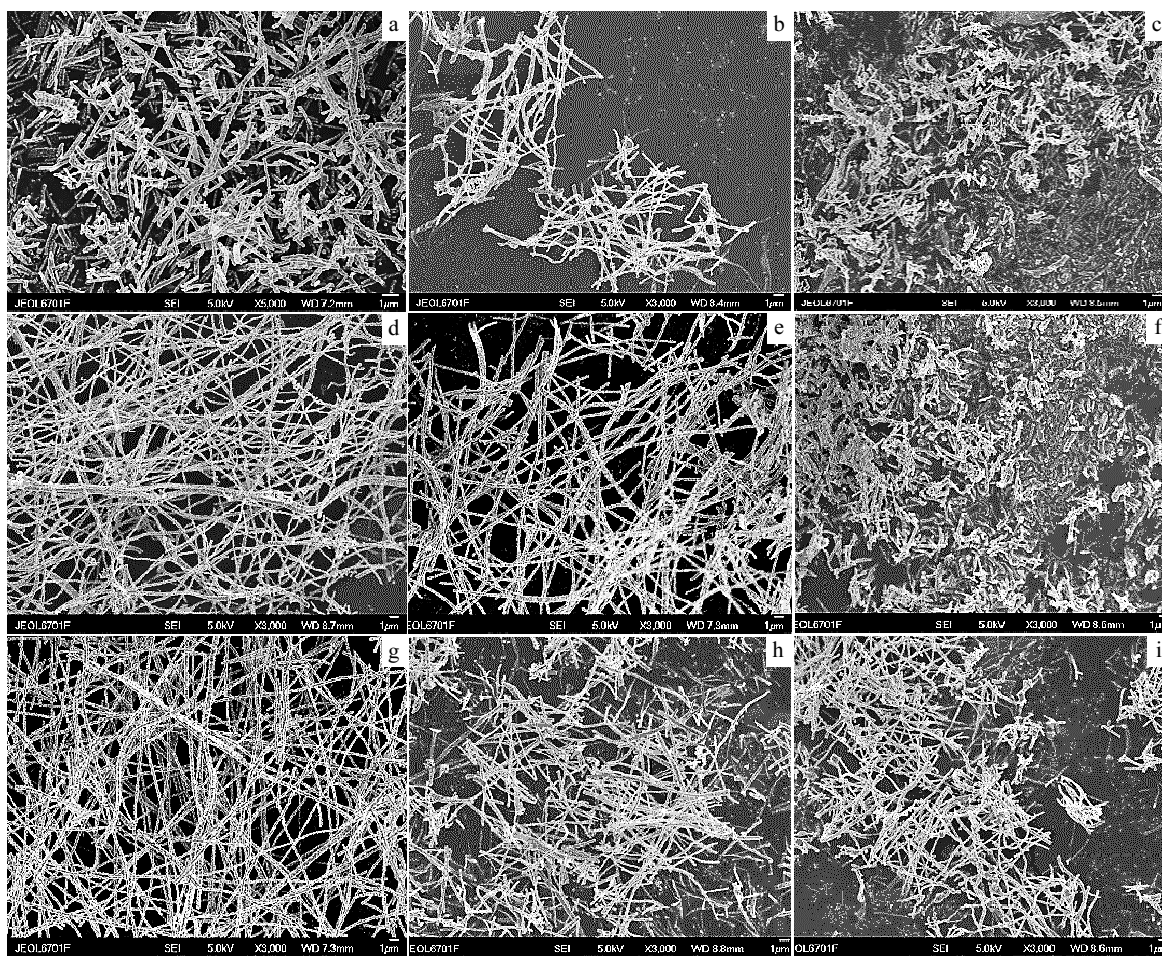


图 6 表 2 中 BaTiO₃ NFs 样品的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of BaTiO₃ NFs samples in Table 2: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, (e) 5#, (f) 6#, (g) 7#, (h) 8#, and (i) 9#

BT NFs 形貌更均匀, 直径较小且长度较大, 最终使纤维的长/径比最大。

在正交实验范围内, 当针头到接收器的距离和纺丝电压最大以及纺丝液流率最小时, BT NFs 长度最大。BT NFs 长度与喷丝速度和纺丝液凝固时间呈正相关的关系, 纺丝电压越高, 喷丝速度越快; 针头到接

收器的距离越大以及纺丝液流率越小, 纺丝液凝固时间越长, BT NFs 长度越长^[28]。

2.4 SPSS 拟合

采用 SPSS 进行拟合纤维长/径比, 如式 (3) 所示:

$$Y = 141.263 - 6.838X_1 - 235.017X_2 + 2.455X_3 + 7.516X_1X_2 + 0.288X_1X_3 + 6.088X_2X_3 - 0.015X_1X_2X_3 \quad (3)$$

表 3 BaTiO₃ NFs 的长/径比统计结果Table 3 Statistical results of BaTiO₃ NFs aspect ratio

No.	Diameter/nm	Length/ μm	Maximum aspect ratio
1#		20	100:1
2#		15	75:1
3#		7	35:1
4#		22	110:1
5#	200	18	90:1
6#		6	30:1
7#		25	125:1
8#		14	70:1
9#		8	40:1

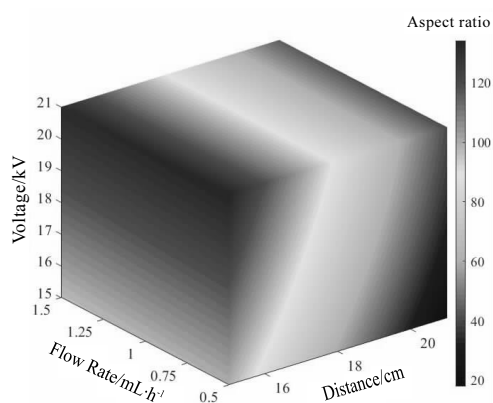


图 7 SPSS 模拟 BT NFs 长/径比连续分布

Fig.7 Continuous distribution of aspect ratio of BT NFs by SPSS simulation

其中, Y =纤维长/径比, X_1 =距离(cm), X_2 =流率(mL/h), X_3 =电压(kV)。将式(3)利用 MATLAB 作图如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 模拟得到的 BaTiO₃ NFs 的长/径比在 20~135 之间, BaTiO₃ NFs 实验数据最大长/径比 125:1 与模拟数据 135:1 相近, 证明实验数据的精确度, 满足预期实验结果。

3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶结合静电纺丝技术并经 900 °C 煅烧处理可以制备直径为 200 nm, 长度为 25 μm , 长/径比为 125:1 的 BaTiO₃ NFs, 且纤维的形貌较均匀。

2) 纺丝溶剂的改变主要影响纤维的直径和长度, 当采用乙酸-DMF-乙酰丙酮作为溶剂体系时, BaTiO₃ NFs 形貌均匀, 直径为 200 nm, 长度约为 20 μm , 长/径比为 100:1。

3) 纺丝参数的改变主要影响纤维长度, 采用乙酸-DMF-乙酰丙酮作为纺丝溶剂的前提下, 当距离为 21 cm、流率为 0.5 mL/h、电压为 21 kV 时, 制备的 BaTiO₃

NFs 形貌较均匀, 直径保持为 200 nm, 长度约为 25 μm , 长/径比为 125:1。

参考文献 References

- [1] Pan Z, Yao L, Zhai J *et al.* *ACS Sustainable Chem Eng*[J], 2017, 5(6): 4707
- [2] Xie B, Zhang Q, Zhang H *et al.* *Ceram Int*[J], 2016, 42(16): 19 012
- [3] Varghese J, Whatmore R W, Holmes J D. *J Mater Chem C*[J], 2013, 1(15): 2618
- [4] Tang H, Lin Y, Sodano H A. *Adv Energy Mater*[J], 2013, 3(4): 451
- [5] Barber P, Balasubramanian S, Anguchamy Y *et al.* *Materials*[J], 2009, 2(4): 1697
- [6] Wei Q, Xiong F, Tan S *et al.* *Adv Mater*[J], 2017, 29(20): 1 602 300
- [7] Kaewsanee J, Visal-athaphand P, Supaphol P *et al.* *Ceram Int*[J], 2010, 36(7): 2055
- [8] Pan Z, Zhai J, Shen B. *J Mater Chem A*[J], 2017, 5(29): 15 217
- [9] Sun B, Long Y Z, Zhang H D *et al.* *Prog Polym Sci*[J], 2014, 39(5): 862
- [10] Xue D, Balachandran P V, Yuan R *et al.* *Proc Natl Acad Sci*[J], 2016, 113(47): 13 301
- [11] Liu Jia(刘 佳), Yang Renbo(杨仁波), Deng Xiangyun(邓湘云) *et al.* *Journal of Silicate(硅酸盐学报)*[J], 2013, 41(4): 432
- [12] Li J, Khanchaitit P, Han K *et al.* *Chem Mater*[J], 2010, 22(18): 5350
- [13] Tang H, Lin Y, Andrews C *et al.* *Nanotechnology*[J], 2011, 22(1): 15 702
- [14] Wang Z, Nelson J K, Miao J *et al.* *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*[J], 2012, 19(3): 960
- [15] Tang H, Zhou Z, Sodano H A. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2014, 6(8): 5450
- [16] Yao L, Pan Z, Zhai J *et al.* *Nanoscale*[J], 2017, 9(12): 4255
- [17] Zhang D, Zhou X, Roscow J *et al.* *Sci Rep*[J], 2017, 7: 45 179
- [18] Wei Y, Song Y, Deng X *et al.* *J Mater Sci Technol*[J], 2014, 30(8): 743
- [19] Tang H, Lin Y, Sodano H A. *Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2012. International Society for Optics and Photonics*[C]. San Francisco: SPIE Press, 2012: 834 206
- [20] Cui Qizheng(崔启征), Dong Xiangting(董相廷), Yu Weili(于伟利) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(7): 1167

- [21] Yuh J, Perez L, Sigmund W M *et al.* *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2007, 42(3): 323
- [22] Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M. *Langmuir*[J], 2002, 18(7): 2888
- [23] Birnie D P. *J Mater Sci*[J], 2000, 35(2): 367
- [24] Song Shuangju(宋双居), Liu Weihua(刘伟华), Gao Shutao(高书涛) *et al.* *Chemical Research and Application*(化学研究与应用)[J], 2009, 21(12): 1607
- [25] Cao Jin(曹瑾), Wang Xinwei(王新威), Hu Zuming(胡祖明) *et al.* *Synthetic Fiber in China*(合成纤维)[J], 2006, 35(3): 9
- [26] Cai Y, Gevelber M. *J Mater Sci*[J], 2017, 52(5): 2605
- [27] Li Chunyan(李春燕), Li Maoqiang(李懋强). *Journal of Silicate*(硅酸盐学报)[J], 1996, 24(3): 338
- [28] Shawon J, Sung C. *J Mater Sci*[J], 2004, 39(14): 4605

Preparation of Barium Titanate Nanofibers by Electrospinning

Zhang Meiyu, Qu Peng, Chang Shufan, Liu Xiaolin

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composite, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Barium acetate and tetrabutyl titanate as raw materials and polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_w=1\ 300\ 000$) as a viscous agent, the barium titanate nanoparticles with large aspect ratio were prepared by sol-gel method combined with electrospinning technology. The effects of acetic acid-ethanol-deionized water, acetic acid-DMF-deionized water and acetic acid-DMF-acetylacetone on the fiber diameters were investigated. The results show that the main phase of BaTiO₃ NFs is cubic phase after calcination at 900 °C. When the PVP content is 8.7 wt% and acetic acid-DMF-acetylacetone is the optimized spinning solvent, the BaTiO₃ NFs have a minimum diameter of 200 nm and an aspect ratio of 100:1. On the basis of orthogonal experiments, the influence of spinning parameters such as the distance from the needle to the receiver, the flow rate and the spinning voltage on the aspect ratio of BaTiO₃ NFs was investigated. It is found that when the distance from the needle to the receiver is 21cm, the flow rate is 0.5 mL/h and the spinning voltage is 21 kV, the prepared BaTiO₃ NFs have a uniform morphology with a diameter of 200 nm and an aspect ratio of 125:1.

Key words: sol-gel; electrospinning; BaTiO₃ nanofibers; aspect ratio

Corresponding author: Liu Xiaolin, Ph. D., Professor, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China, Tel: 0086-10-64443507, E-mail: liuxl@mail.buct.edu.cn