

## 静电纺丝法制备陶瓷中空纳米纤维的研究进展

刘朋超, 龚静华, 杨曙光, 马敬红, 徐 坚

(东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

**摘 要:** 陶瓷中空纳米纤维具有特殊的纳米一维管式结构, 在微电子、应用催化、气体传感器和光电转换等领域具有良好的应用前景。本文综述了静电纺丝法制备陶瓷中空纳米纤维的最新研究进展, 主要包括同轴静电纺丝法、单针头静电纺丝法以及后处理法在制备陶瓷中空纳米纤维方面的发展趋势, 重点介绍了单针头静电纺丝法在制备中空纳米结构上存在的相转化、气体挥发和柯肯达尔效应等机理, 并且对于陶瓷中空纳米纤维的应用前景以及不足进行了展望与总结。

**关 键 词:** 静电纺丝法; 陶瓷; 中空; 纳米纤维; 综述

中图分类号: TQ028 文献标识码: A

## Research Progress on the Preparation of Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning

LIU Peng-Chao, GONG Jing-Hua, YANG Shu-Guang, MA Jing-Hong, XU Jian

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Ceramic hollow nanofibers possess unique one-dimensional tubular nanostructure, which have potential application prospects in the fields of microelectronics, catalysts, gas sensors and photoelectric transducers. The research progress on ceramic hollow nanofibers prepared by electrospinning is reviewed. The tendency of studies on fabricating ceramic hollow nanofibers through coaxial electrospinning, single capillary electrospinning and postprocessing is mainly introduced. And the discussion on the formation mechanism of hollow structure of ceramic nanofibers is presented with emphasis on single capillary electrospinning method, including phase transformation mechanism, gas evaporating mechanism and Kirkendall effect. The application prospect and disadvantages are also summarized.

**Key words:** electrospinning; ceramic; hollow; nanofibers; review

陶瓷中空纳米纤维是一种具有一维管式结构的纳米材料, 相比于聚合物来说, 具有稳定性好, 环保无毒无污染的优点; 相对于本体陶瓷材料, 由于其具有高附加值几乎可以取代本体陶瓷在催化、燃料电池、太阳能电池、膜、储氢电池、需要高机械强度的结构应用材料、生物组织工程、生物大分子机械、生物传感器方面的应用。

制备纳米结构的陶瓷材料, 一般采用“自上而

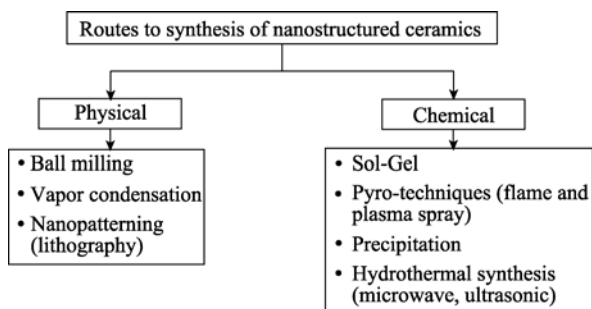
下”和“自下而上”两种路径(如图 1 所示<sup>[1]</sup>)。“自上而下”的途径主要包括机械方法和机械化学合成方法, 例如球磨、超声和微波调节反应。而“自下而上”途径包括沉淀反应(溶胶-凝胶法)、热分解(水热法、水解热法)等方法, “自上而下”的制备途径简单、成本低, 不像“自下而上”可以对尺寸进行控制。但是上述方法只能制备纳米粉体。

为了制备具有特殊中空结构的陶瓷纳米纤维,

收稿日期: 2012-10-18; 收到修改稿日期: 2012-12-06

作者简介: 刘朋超(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: liupengchao@mail.dhu.edu.cn

通讯作者: 龚静华, 高级工程师. E-mail: gjh@dhu.edu.cn

图 1 纳米结构陶瓷材料的制备方法<sup>[1]</sup>Fig. 1 Various routes to nanostructured ceramics<sup>[1]</sup>

需要采用恰当的方法。这些方法既需要满足金属氧化物或者是非氧化物陶瓷(金属氮化物、硫化物和硼化物等)形成必需的化学反应,又要满足对特殊的形状与结构精确的尺寸控制。

目前制备具有中空结构的纳米纤维或者纳米管的方法包括:

(1)超分子自组装法:因为低分子量的有机凝胶能将低浓度下的溶液凝胶化,这种凝胶现象在溶液中能够形成三维网状的纤维聚集体。结合无机纳米材料,这种自组装的凝胶就可以用来制备微米级的无机中空纤维。Kobayashi 等<sup>[2]</sup>以  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_2)_4]$  为原料,用超分子自组装的方法制备出  $\phi 50\sim 300\text{ nm}$  的  $\text{TiO}_2$  中空纤维聚集体。事实上,这样制备的  $\text{TiO}_2$  中空纤维更像纳米管。类似的研究还有 Khitrov 等<sup>[3]</sup>用超分子自组装法制备  $\phi(150\sim 600)\text{ nm}\times 200\text{ }\mu\text{ m}$  的  $\text{TiO}_2$  中空纤维。

(2)模板法:借助模板制备结构与形态有序的无机材料,是一种生物模拟材料的方法。在有机模板中填充无机材料的前驱体,通过高温焙烧脱除有机模板,就得到了复制有机模板结构和形状的无机中空纤维<sup>[3-5]</sup>。Hou 等<sup>[5]</sup>以阳极氧化法制备的多孔氧化铝作为模板,采用层层自组装成膜的方法制备了 DBPA/Zr 纳米管。但是,使用这种模板制备的无机纤维和它的模板一样,依然是无序的。同样地,无机纤维也可以用来做模板制备无机中空纤维。

模板法对控制无机中空纤维形态和结构十分有效。从已有的研究来看,模板法制备的无机中空纤维的直径都在  $100\text{ }\mu\text{ m}$  以下,具有一定的微孔结构,有可能应用在催化、气体传感器和光电转换等方面,但却无法应用在微通道反应器和无机膜分离与反应等方面。

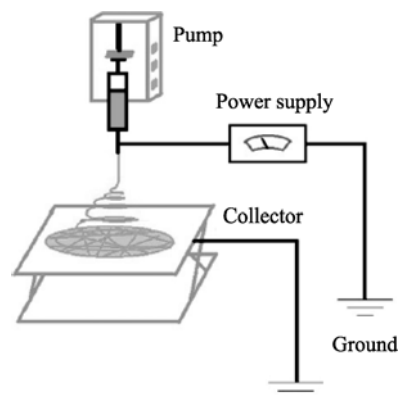
(3)静电纺丝与热处理相结合的方法:是目前制备陶瓷中空纳米纤维普遍被接受的“自上而下”的方法。1934 年 Formhals 设计了第一套在电场力作用下纺高聚物纤维的装置,被公认为是静电纺丝技术

制备纤维的开端<sup>[6]</sup>。在静电纺丝的过程中,纺丝溶液在电场的作用下被拉伸,在针头处形成 Taylor 锥,当电场强度达到临界值时,电场力超过表面张力,形成射流,在收集装置上就可以收集到纳米纤维。典型的静电纺丝装置有高压电源、推进装置、收集装置等部件,示意图如图 2<sup>[7]</sup>所示。与其他方法相比,静电纺丝法简单易操作、可以制备连续的纳米纤维。从 2002 年开始,研究人员对于采用静电纺丝法制备一维陶瓷纳米纤维产生了极大的兴趣。利用静电纺丝法制备陶瓷中空纳米纤维最早是在 2004 年, Li 等<sup>[8]</sup>在同轴静电纺丝的基础上制备得到中空  $\text{TiO}_2$  纳米纤维。目前,在静电纺丝法制备中空纳米纤维的基础上,发展了同轴静电纺丝法、单针头静电纺丝法(单毛细管静电纺丝法),以及对静电纺聚合物纳米纤维进行后处理的方法来制备陶瓷中空纳米纤维。

## 1 同轴静电纺丝法

同轴静电纺丝法:两个毛细管以同轴套管方式固定在注射器上,内层毛细管套在外层毛细管内并保持同轴,不同的溶液分别装入处于同心结构的注射器内,由注射泵推动溶液流经同轴针头形成具有核壳结构的 Taylor 锥。在高压静电场的拉伸作用下,壳溶液对核溶液产生“粘拽(viscous dragging)”或者“接触摩擦(contact friction)”的剪切作用,从而使得核溶液也获得拉伸,最终形成具有核壳结构的纳米纤维,采用恰当的手段(萃取或者是烧结)将核去掉,就可以得到具有中空结构的纳米中空纤维。

Li 等<sup>[8-9]</sup>以 PVP 与  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  为壳溶液,重矿物油为核溶液,静电纺丝制备纳米纤维,然后在高温下烧掉核与壳的有机成分,从而得到中空  $\text{TiO}_2$  纳米纤维(图 3), Jiao 等<sup>[10]</sup>采用共轴静电纺的方法制备了  $\text{SiO}_2$  中空纳米纤维。之后 Li 等<sup>[9, 11]</sup>又提出了通过改

图 2 静电纺丝装置示意图<sup>[7]</sup>Fig. 2 Schematic diagram of electrospinning apparatus<sup>[7]</sup>

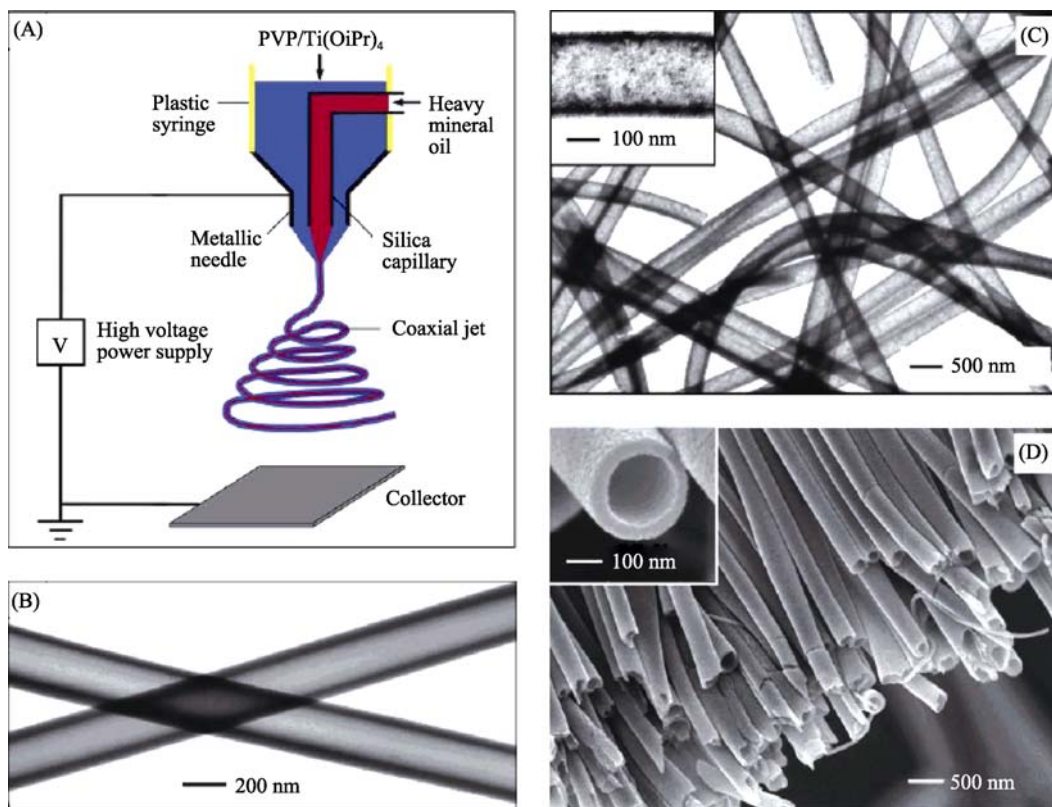


图 3 (A)共轴静电纺装置机理图, (B)核溶液被辛烷萃取后的未烧结的中空纳米纤维透射电镜照片, (C)在空气中 500°C 烧结后所得锐钛矿  $\text{TiO}_2$  中空纳米纤维透射电镜照片, (D)取向排列的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  中空纳米纤维扫描电镜照片<sup>[8-9]</sup>

Fig. 3 (A) Schematic illustration of the setup for coaxial electrospinning hollow nanofibers, (B) TEM image of two as-spun hollow fibers after the oily cores extracted with octane, (C) TEM image of  $\text{TiO}_2$  (anatase) hollow fibers that were obtained by calcining the composite nanotubes in air at 500°C, (D) SEM image of aligned arrays of anatase hollow nanofibers<sup>[8-9]</sup>

变不同的核层溶液来制备具有不同功能性的中空纳米纤维(图 4), 例如将稀释的油基铁磁流体加入到核中, 之后用辛烷萃取核, 可以得到填充  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的  $\text{TiO}_2$  中空纳米纤维, 这种中空纤维具有磁响应性; 通过加入异丙醇锡到核中, 可以得到  $\text{SnO}_2$  纳米内涂层的  $\text{TiO}_2$  纳米中空纤维。利用油溶性的长链硅烷(18 碳), 可以对  $\text{TiO}_2$  纳米管的内外表面进行选择改善<sup>[12]</sup>。例如, 通过掺杂甲基为末端基的硅烷可以将内表面疏水化, 并且这层疏水化的涂层可以将内外表面区别化: 如果内表面首先用以甲基为末端基的硅烷涂层, 当再次将中空纤维浸入到氨基功能化的硅烷中时, 内表面就会被保护起来。因此, 当中空纤维浸入到金纳米粒子的溶液中时, 内表面对于金纳米粒子是没有活性的, 金纳米粒子只会选择性的吸附在外表面。

在共轴静电纺丝的过程中, 核溶液与壳溶液的溶剂的可混溶度是决定纳米纤维结构的关键因素。如果两种溶剂是混溶的(聚合物不混溶), 得到的陶瓷纤维具有高度多孔的结构<sup>[11]</sup>。这是采用共轴静电

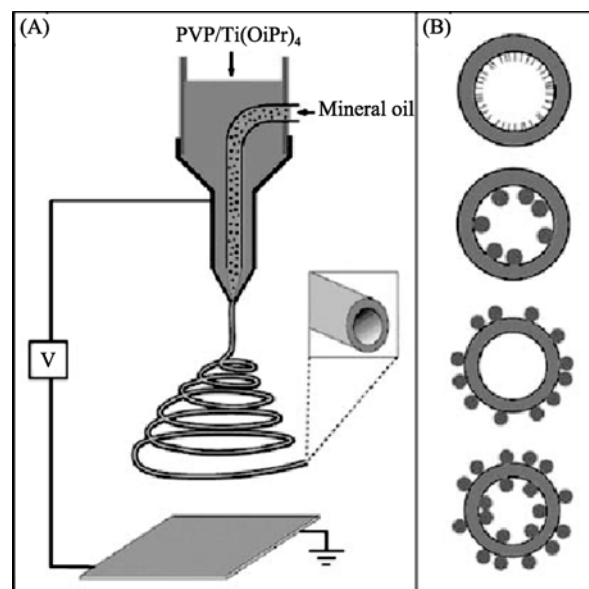


图 4 (A)共轴静电纺制备具有功能性表面的中空纳米纤维装置图, (B)具有功能性表面的中空纳米纤维示意图<sup>[11]</sup>

Fig. 4 (A) Schematic illustration of the setup that used a dual-capillary spinneret to directly electrospin hollow nanofibers with functionalized surfaces, (B) Schematic drawings showing cross sections of hollow nanofibers whose surfaces were derivatized with functional molecules (the top plate) and nanoparticles (the other plates)<sup>[11]</sup>

纺丝法制备陶瓷中空纳米纤维的一个限制性因素。但是在静电纺的过程中,如果两种溶剂的扩散速率比静电纺的过程慢得多的话,得到中空纤维也是可能的。

此后,很多学者通过该方法制备了具有各种有趣结构的中空纳米纤维(图 5)。Jiang 等<sup>[13]</sup>通过在纺丝针尖处平行插入多个毛细管,然后利用 PVP/Ti(OiPr)<sub>4</sub> 做壳溶液,石蜡油做核溶液进行静电纺丝,纺得的纤维经过烧结后即可获得具有多空腔的微管;并且他们进一步拓展同轴纺丝的概念<sup>[14]</sup>,通过设计多层“套管”结构,在外层和内层溶液之间增加一层溶液进行纺丝,纺得的样品经过热处理后可形成中间套有纳米线的微管结构。之后 Dong 等<sup>[15-16]</sup>以芝麻油为内芯,采用该方法成功制备了金红石型 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 中空纳米纤维,他们认为 PVP 起到了导向模板的作用,加热过程中产生的气体挥发导致了纤维表面多孔结构的产生。随后,无机中空纳米纤维如 SiO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[19]</sup>、LiCoO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>、LiNiO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>和 zeolites<sup>[22]</sup>也通过共轴静电纺丝法成功制备。同轴静电纺不仅可以制备陶瓷中空纳米纤维,而且可以通过改变核层与壳层的材料来制备核壳纳米纤维或者是壳与核性质完全相反的材料,例如 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 同轴纳米电缆<sup>[23]</sup>(TiO<sub>2</sub> 核层,导电; SiO<sub>2</sub> 壳层,绝缘)。

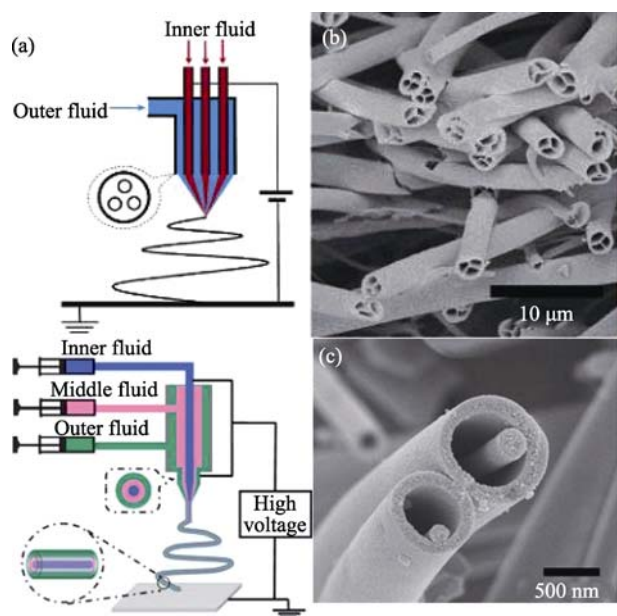


图 5 (a)三通道中空纳米纤维和三毛细管共轴静电纺丝装置示意图以及(b, c)所制备的陶瓷中空纳米纤维的扫描电镜照片<sup>[13-14]</sup>

Fig. 5 (a) Schematic illustration of the three-channel tube fabrication system, three coaxial capillaries electrospinning and (b, c) SEM images of prepared ceramic hollow nanofibers<sup>[13-14]</sup>

## 2 单针头静电纺丝法

同轴静电纺丝法制备中空纳米纤维是因为特殊的纺丝装置,单针头静电纺丝法一般用来制备实心的纳米纤维<sup>[24-26]</sup>,但是最近有很多关于其在制备陶瓷纳米中空纤维方面的报道<sup>[27-39]</sup>,并且对于其中空结构的形成机理进行了探索性的解释。

### 2.1 相分离机理

目前关于相分离机理的提出存在两种:溶剂挥发引发的相分离和聚合物本身的不相容性造成相分离,这两种相分离均可以导致中空结构的形成。

Zhou 等<sup>[27]</sup>采用简便的单针头静电纺丝设备制备了 SnO<sub>2</sub>-ZnO 中空纳米纤维,这种中空纳米纤维拥有粗糙的表面,利用这种中空纤维制备的传感器在 190℃ 的条件下对于甲苯具有相当大的敏感性和很好的稳定性。中空结构的形成主要是由于溶剂挥发引发相分离<sup>[28-30]</sup>造成的,其形成机理如图 6 所示:在该实验体系中,DMF 和乙醇作为 PVP、Zn(AC)<sub>2</sub> 和 SnCl<sub>2</sub> 的溶剂,乙酸乙酯作为相分离的促进剂。由于乙酸乙酯具有良好的挥发性,并与溶质的不相容,在静电纺的过程中,它会快速挥发,于是沿着纤维径向方向上存在着乙酸乙酯的浓度梯度,纤维内部浓度较大,越到表面浓度越小。于是乙酸乙酯聚集在纤维的中轴线上。由于 PVP、Zn(AC)<sub>2</sub> 和 SnCl<sub>2</sub> 与乙酸乙酯不相容,就会向纤维表面迁移;并且 Zn(AC)<sub>2</sub> 和 SnCl<sub>2</sub> 分子比 PVP 小得多,很容易扩散到纤维的表面,因此溶剂挥发的效果导致了相分离的发生,在高温煅烧以后,有机物分解掉,中空结构得以形成。

Shao 等<sup>[31]</sup>以 PAN、PVP 和醋酸锌为原料,通过单针头静电纺丝法和热处理制备了具有乙醇气敏特性的中空 ZnO 纳米纤维。之所以会形成中空结构,是因为 PAN 和 PVP 两种聚合物的不相容性导致了在混合纺丝液中相分离的发生,分散相(PAN)与连

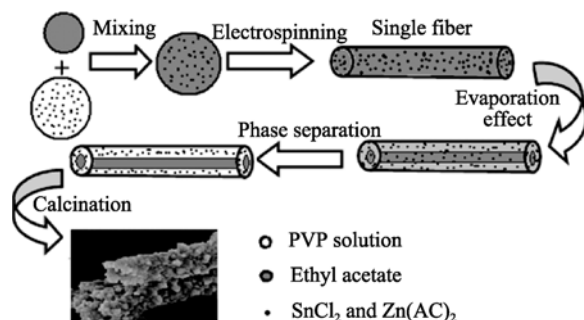


图 6 SnO<sub>2</sub>-ZnO 中空纳米纤维的形成机理示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 6 Illustrative scheme of the formation mechanism of SnO<sub>2</sub>-ZnO hollow nanofibers<sup>[27]</sup>



续相(PVP 和醋酸铜)的存在导致了以 PAN 为核、PVP 和醋酸铜为壳的核壳纳米纤维的形成, 经过热处理, 从而得到中空纳米纤维(图 7)。

## 2.2 气体挥发机理

Cao 等<sup>[32]</sup>以  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末和 PVP 溶液(乙醇和水)为原料, 采用静电纺丝法制备了  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的中空纳米纤维。随着提高烧结温度, PVP 变粘, 杂化纤维为可塑性的。PVP 分解产生的一氧化碳和其他气体被释放出来, 同时残余溶剂(乙醇和水)也会蒸发, 这导致了纤维如气球般膨胀起来。这就是中空纤维形成的原因。他们认为中空纤维结构的形成与纤维的组成、气体的挥发速率和扩散速率等因素有关。如果纤维内部气体的挥发速率大于气体通过纤维表面的扩散速率, 纤维内部的压力就会大于外部压力, 从而导致了中空结构的形成, Tan 等<sup>[33]</sup>也利用该机理解释了中空 AIN 纤维的形成。

## 2.3 柯肯达尔效应(Kirkendall Effect)

柯肯达尔效应是冶金学中的一个经典现象<sup>[34]</sup>, 是指两种不同的金属在通过界面相互扩散的过程中, 由于扩散速率的差异, 导致了空穴结构的形成。在一个球形材料体系中, 如果扩散速率快的物相被扩

散速率慢的物质包裹其中, 通过退火处理可以得到中空晶体, 这一概念最早是由 Aldinger<sup>[35]</sup>提出。后来又将柯肯达尔效应的概念成功应用于对一维纳米管<sup>[36-37]</sup>和中空纳米纤维的制备。

Xu 等<sup>[38]</sup>以 PVP/醋酸铜的前驱体溶液为纺丝液, 通过单针头静电纺丝法制备了杂化纤维, 然后通过退火处理和还原反应制备了具有中空结构的 CuO

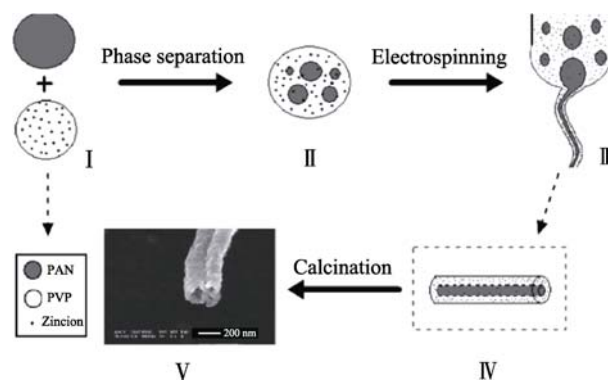


图 7 聚合物不相容引发相分离制备 ZnO 中空纳米纤维的原理图<sup>[31]</sup>

Fig. 7 The illustrative diagram of the formation mechanism ZnO hollow fibers due to the phase separation of incompatible polymers<sup>[31]</sup>

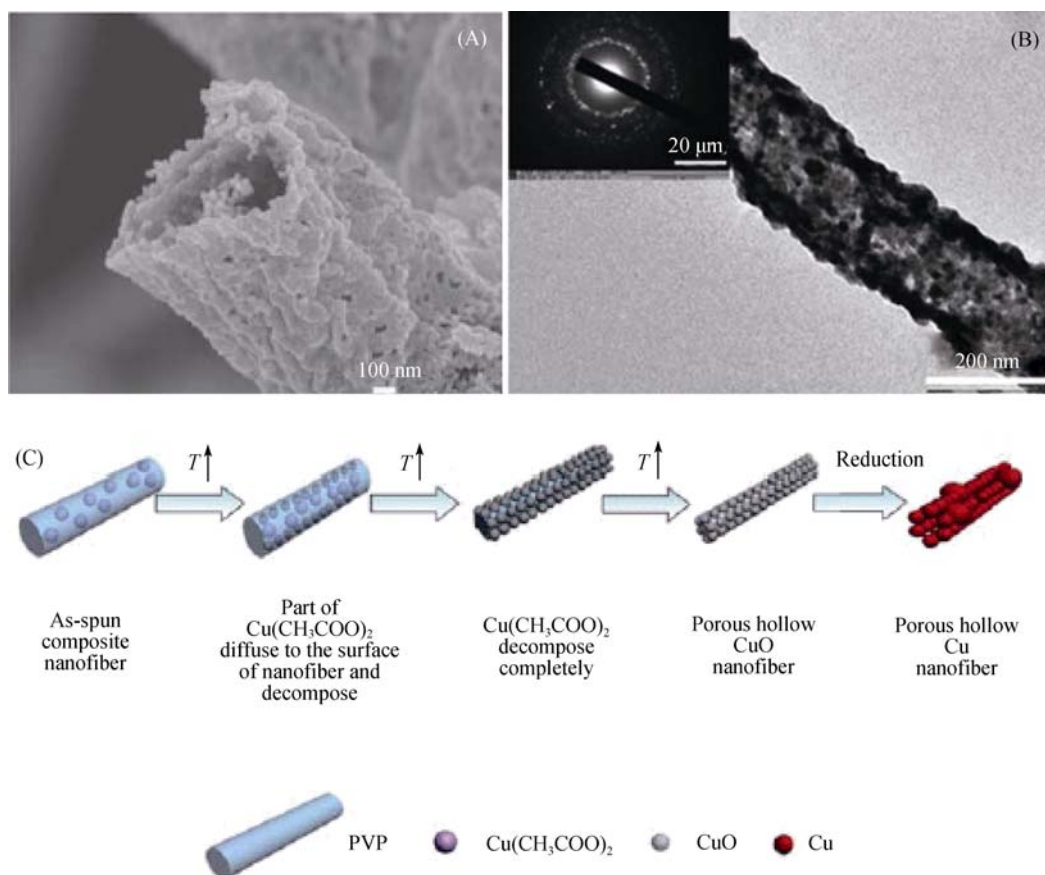


图 8 中空 CuO 纳米纤维的扫描电镜(A)与透射电镜(B)照片以及可能的反应机理(C)<sup>[38]</sup>

Fig. 8 (A) SEM and (B) TEM images of the CuO hollow nanofibers and the possible formation mechanism of porous hollow CuO nanofibers (C)<sup>[38]</sup>

和 Cu 的纳米纤维。并且提出了可能的形成机理(图 8): 随着温度升高, 杂化纤维表面的醋酸铜开始分解形成氧化铜, 于是在纤维径向上存在着醋酸铜与氧化铜浓度的双梯度差, 并且由于醋酸铜由纤维内部向表皮扩散的速率大于氧化铜向内的扩散速率, 在 PVP 热分解完成之后, 制得中空氧化铜纤维, 在氢气的还原作用下, 制得中空 Cu 纤维。该机理的提出是建立在醋酸铜的分解温度低于 PVP 的分解温度的情况下, 还需要更多实验的研究来验证。Wei 等<sup>[39]</sup>采用该方法制备了具有多孔中空结构的  $\text{SnO}_2$  纳米纤维, 并且提出了与 Xu 类似的反应机理, 即在烧结的过程中由于扩散速率的差异导致了中空结构的形成。

### 3 后处理法

后处理法中应用最为广泛的是模板法, 主要是先通过静电纺制备聚合物纳米纤维, 然后将聚合物

纳米纤维浸渍在无机溶胶中或者采用蒸汽沉积的方法将无机氧化物沉积在聚合物纳米纤维表面, 通过后处理烧结去除有机物获得具有中空结构的无机纳米纤维。Kim 等<sup>[40]</sup>用聚丙烯腈(PAN)纳米纤维做模板通过原子沉积以及后续烧结的方法获得了  $\text{SnO}_2$  纳米管, 这种纳米管对乙醇有很好的传感性, 并且具有中空结构的  $\text{SnO}_2$  纳米纤维还对  $\text{NO}_2$  具有高度敏感性, 可以作为  $\text{NO}_2$  气体传感器<sup>[41]</sup>。Rothschild 等<sup>[42]</sup>以静电纺所制备的 PVAc 纳米纤维为模板, 采用物理气相沉积法将金属氧化物或者是金属沉积纳米纤维的表面, 之后在高温条件下使聚合物分解, 从而制备了取向排列的中空 ZnO 纳米纤维。Parsons 等<sup>[43]</sup>采用原子层沉积技术将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  沉积到静电纺的 PVA 纳米纤维上, 之后将 PVA 煅烧去除, 制备得到了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米管, 并且可以通过调节沉积次数精确地控制纳米管的壁厚。在此基础上 Parsons 等<sup>[44]</sup>又制备了具有同轴套管结构的纳米管, 套管结构的形成是由于在固态烧结反应时处于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹层中的

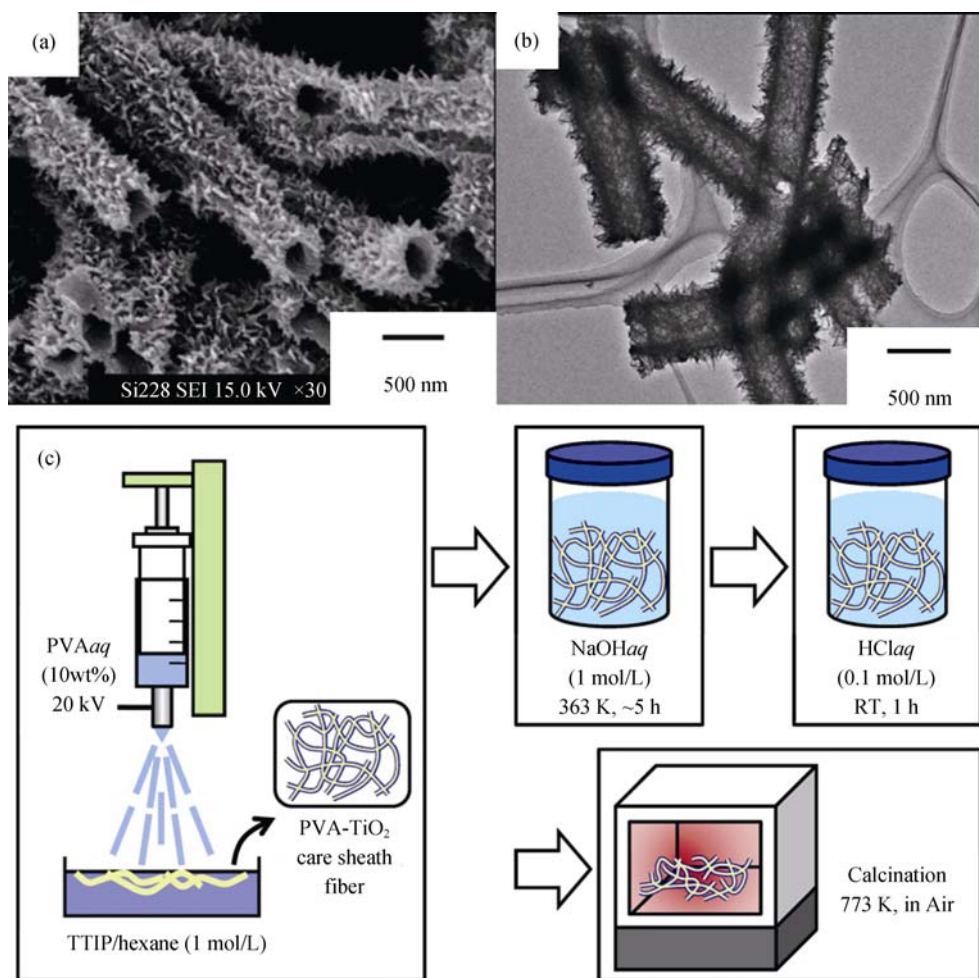


图 9 具有表面结构的  $\text{TiO}_2$  中空纳米纤维的扫描电镜(a)和透射电镜(b)照片以及制备流程(c)<sup>[45]</sup>

Fig. 9 SEM (a) and TEM (b) images of  $\text{TiO}_2$  hollow fibers with surface nanostructure and the schematic illustration of sample preparation (c)<sup>[45]</sup>

ZnO 向内和外双向扩散,并且 ZnO 扩散速率大于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的扩散速率造成的。

Nagamine 等<sup>[45]</sup>通过将静电纺丝法制备的 PVA 纳米纤维直接在四异丙醇钛的己烷溶液中进行接收,之后在碱溶液中进行处理,用酸溶液清洗纤维,由于 PVA 是水溶性高分子,在清洗的过程中会溶解于酸溶液中,于是得到了表面具有纳米绒毛结构的中空纳米纤维,并且经过高温处理得到了  $\text{TiO}_2$  中空纳米纤维(图 9)。

## 4 结束语

陶瓷中空纳米纤维膜具有良好的化学稳定性、热稳定性、大的比表面积、特殊的中空纳米结构,在微电子、应用催化、气体传感器和光电转换的领域展现出良好的应用前景。在静电纺丝法的基础上,利用特殊的喷丝组件、后处理方法和单针头静电纺丝法均可以制备陶瓷中空纳米纤维,并且提出了相分离、气体挥发和“Kirkendall Effect”等机理。这些机理的提出为制备不同材料的纳米中空纤维提供了更多的理论支持。陶瓷材料本身所具有的脆性以及该方法存在着制造效率低和产业化难的缺点仍然是将来需要解决的问题。并且对于陶瓷中空纳米纤维的功能化、结构更加精确地控制以及取向化中空纳米阵列的研究有可能会成为接下来的研究热点。

## 参考文献:

- [1] Ramaseshan R, Sundarajan S, Jose R, *et al.* Nanostructured ceramics by electrospinning. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(11): 111101–1–17.
- [2] Kobayashi S, Hanabusa K, Hamasaki N, *et al.* Preparation of  $\text{TiO}_2$  hollow fibers using supramolecular assemblies. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(6): 1523–1525.
- [3] Khitrov G. Organogelator templated synthesis of hollow  $\text{TiO}_2$  nanotubes. *MRS Bull.*, 2000, **25**(8): 3–4.
- [4] Hozumi A, Itoh T, Yokogawa Y, *et al.* Preparation of unidirectionally aligned hollow  $\text{TiO}_2$  fibers using electrostatically assembled short organic fibers. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21**(11): 897–900.
- [5] Hou S F, Harrell C C, Trofin L, *et al.* Layer-by-layer nanotube template synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(18): 5674–5675.
- [6] Formhals A. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. United States Patent, US1975504, 1934.
- [7] Dong Z X, Kennedy Scott J, Wu Y Q. Electrospinning materials for energy-related applications and devices. *J. Power Sources*, 2011, **196**(11): 4886–4904.
- [8] Li D, Xia Y N. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Lett.*, 2004, **4**(5): 933–938.
- [9] McCann J T, Li D, Xia Y N. Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(7): 735–738.
- [10] Zhan S H, Chen D R, Jiao M L. Co-electrospun  $\text{SiO}_2$  hollow nanostructured fibers with hierarchical walls. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, **318**(2): 331–336.
- [11] Li D, McCann J T, Xia Y N. Use of electrospinning to directly fabricate hollow nanofibers with functionalized inner and outer surfaces. *Small*, 2005, **1**(1): 83–86.
- [12] Larsen G, Velarde-Ortiz R, Minchow K, *et al.* A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via Sol-Gel chemistry and electrically forced liquid jets. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(5): 1154–1155.
- [13] Zhao Y, Cao X Y, Jiang L. Bio-mimic multichannel microtubes by a facile method. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(4): 764–765.
- [14] Chen H Y, Wang N, Di J C, *et al.* Nanowire-in-microtube structured core/shell fibers via multifluidic coaxial electrospinning. *Langmuir*, 2010, **26**(13): 11291–11296.
- [15] Zhang S H, Dong X T, Xu S Z, *et al.* electrospinning and characterization of rutile-typed  $\text{TiO}_2$  porous hollow nanofibers via electrospinning. *Rare Metal Mat Eng*, 2008(12): 2196–2200.
- [16] Zhang S H, Dong X T, Xu S Z, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite hollow nanofibers via an electrospinning technique. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008(3): 138–143.
- [17] Katogh A, Kim S S. Synthesis of hollow silica fibers with porous walls by coaxial electrospinning method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(2): 553–556.
- [18] Panels Jeanne E, Joo Yong L. Incorporation of vanadium oxide in silica nanofiber mats via electrospinning and Sol-Gel synthesis. *J. Nanomater.*, 2006.
- [19] Zhan S H, Chen D R, Jiao X L, *et al.* Facile fabrication of long  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hollow fibers using Sol-Gel combined co-electrospinning technology. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007, **308**(1): 265–270.
- [20] Zhan S H, Li Y, Yu H B.  $\text{LiCoO}_2$  hollow nanofibers by co-electrospinning Sol-Gel precursor. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2008, **29**(5): 702–705.
- [21] Zhan S H, Li Y, Yu H B. Sol-Gel co-electrospun  $\text{LiNiO}_2$  hollow nanofibers. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2008, **29**(6): 823–826.
- [22] Di J C, Chen H Y, Wang X F, *et al.* Fabrication of zeolite hollow fibers by coaxial electrospinning. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(11): 3711–3716.

- 3543–3545.
- [23] 张双虎. 同轴静电纺丝法制备中空纳米纤维及纳米电缆与表征. 吉林: 长春理工大学博士论文, 2007.
- [24] Dai H Q, Gong J, Kim H, *et al.* A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique. *Nanotechnology*, 2002, **13**(5): 674–677.
- [25] Kang W M, Cheng B W, Li Q X, *et al.* A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology. *Textile Res. J.*, 2011, **81**(2): 148–155.
- [26] Mahapatra A, Mishra B G, Hota G. Synthesis of ultra-fine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers via electrospinning method. *Ceram. Int.*, 2011, **37**(7): 2329–2333.
- [27] Wei S H, Zhang Y, Zhou M H. Toluene sensing properties of  $\text{SnO}_2$ -ZnO hollow nanofibers fabricated from single capillary electrospinning. *Solid State Commun.*, 2011, **151**(12): 895–899.
- [28] Li X H, Shao C L, Liu Y C, *et al.* Photoluminescence properties of highly dispersed ZnO quantum dots in polyvinylpyrrolidone nanotubes prepared by a single capillary electrospinning. *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**(11): 114708–1–5.
- [29] Dayal P, Kyu T. Porous fiber formation in polymer-solvent system undergoing solvent evaporation. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(4): 43512–1–6.
- [30] Wei S H, Zhou M H, Du W P. Improved acetone sensing properties of ZnO hollow nanofibers by single capillary electrospinning. *Sens. Actuators B*, 2011, **160**(1): 753–759.
- [31] Zhang Z Y, Li X H, Wang C H, *et al.* ZnO hollow nanofibers: Fabrication from facile single capillary electrospinning and applications in gas sensors. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(45): 19397–19403.
- [32] Zhang Y F, Yang J, Li Q, *et al.* Preparation of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanoribbons and tubes by electrospinning. *J. Cryst. Growth*, 2007, **308**(1): 180–184.
- [33] Sun Y, Li J Y, Tan Y, *et al.* Fabrication of aluminum nitride (AlN) hollow fibers by carbothermal reduction and nitridation of electrospun precursor fibers. *J. Alloys Compd.*, 2009, **471**(1/2): 400–403.
- [34] Smiciklas A D, Kirkendall E O. Zinc diffusion in alphasbrass. *Trans. AIME*, 1947, **171**: 130–142.
- [35] Aldinger F. Controlled porosity by an extreme kirkendall effect. *Acta Metall.*, 1974, **22**(7): 923–928.
- [36] Jin F H, Knez M, Scholz R, *et al.* Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the kirkendall effect. *Nat. Mater.*, 2006, **5**(8): 627–631.
- [37] Murray B J, Li O, Newberg J T, *et al.* Shape- and size-selective electrochemical synthesis of dispersed silver(i) oxide colloids. *Nano Lett.*, 2005, **5**(11): 2319–2324.
- [38] Xiang H F, Long Y H, Yu X L, *et al.* A novel and facile method to prepare porous hollow CuO and Cu nanofibers based on electrospinning. *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, **13**(15): 4856–4860.
- [39] Xia X, Dong X J, Wei Q F, *et al.* Formation mechanism of porous hollow  $\text{SnO}_2$  nanofibers prepared by one-step electrospinning. *Exp. Poly. Lett.*, 2012, **6**(2): 169–176.
- [40] Kim W S, Lee B S, Kim D H, *et al.*  $\text{SnO}_2$  nanotubes fabricated using electrospinning and atomic layer deposition and their gas sensing performance. *Nanotechnology*, 2010, **21**(24): 245605–1–7.
- [41] Cho N G, Yang D J, Jin M J, *et al.* Highly sensitive  $\text{SnO}_2$  hollow nanofiber-based  $\text{NO}_2$  gas sensors. *Sens. Actuators B*, 2011, **160**(1): 1468–1472.
- [42] Choi S H, Ankonina G, Youn D Y, *et al.* Hollow ZnO nanofibers fabricated using electrospun polymer templates and their electronic transport properties. *ACS Nano*, 2009, **3**(9): 2623–2631.
- [43] Peng Q, Sun X Y, Spagnola Joseph C, *et al.* Atomic layer deposition on electrospun polymer fibers as a direct route to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microtubes with precise wall thickness control. *Nano Lett.*, 2007, **7**(3): 719–722.
- [44] Peng Q, Sun X Y, Spagnola Joseph C, *et al.* Bi-directional kirkendall effect in coaxial microtube nanolaminate assemblies fabricated by atomic layer deposition. *ACS Nano*, 2009, **3**(3): 546–554.
- [45] Nagamine S, Ochi S, Ohshima M. Fabrication of  $\text{TiO}_2$  hollow fibers with surface nanostructure. *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**(12): 2328–2332.