

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018010061205

# 静电纺中空纳米纤维内部结构的研究进展

康一帆, 张益飞, 焦晓宁

(天津工业大学 纺织学院 天津 300387)

**摘要:** 静电纺丝技术能够经济高效地制备中空纳米纤维, 通过调整静电纺工艺、控制热处理过程能够对纤维内部结构进行精细调控。在研究已有静电纺中空纤维相关文献的基础上, 阐述了静电纺中空纳米纤维的理论成形机制, 主要介绍了通道型结构和嵌套型结构中空纳米纤维的制备进展, 总结了静电纺中空纳米纤维的应用现状及发展前景。研究表明: 静电纺中空纳米纤维在理论、技术和应用研究层面都趋向于完善和成熟, 但是实现产业化依然难度很大。结合中空纳米纤维的理论成形机制和静电纺技术的特点制定出经济高效、稳定可控的制备路线以实现中空纳米纤维的规模化生产, 是未来的挑战性课题。

**关键词:** 静电纺丝; 中空纤维内部结构; 理论成形机制; 工艺

中图分类号: TS 101.9211

文献标志码: A

## Research progress on the internal structure of electrospun hollow nanofibers

KANG Yifan, ZHANG Yifei, JIAO Xiaoning

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Based on the electrospinning technology, hollow nanofibers can be economically and efficiently prepared. And the fine regulation of the inner structure of the fibers can be realized by adjusting electrospinning processes and controlling heat treatment technologies. Based on the review of existing articles on electrospun hollow nanofibers, the theoretical forming mechanisms are summarized, the progresses in preparation of hollow nanofibers with channel structure and nesting structure are mainly introduced, the applications and development prospect of hollow nanofibers are summarized. Results indicate that studies on electrospun hollow nanofibers tend to mature in theory, technology and application, but realizing industrialization is still very difficult. It can be a challenging subject to combine the theoretical forming mechanisms and electrospinning technologies in order to formulate effective, economical, stable and controllable routes for realizing large-scale production of hollow nanofibers in the future.

**Keywords:** electrospinning; the inner structure of hollow nanofibers; theoretical forming mechanisms; processes

采用静电纺丝技术可以连续地生产均一的、高长径比的中空纳米纤维<sup>[1-2]</sup>, 与其他制备方法如自组装、模板法、化学气相沉积等相比, 静电纺丝法简单、灵活, 能够经济高效地制备中空纳米纤维<sup>[3]</sup>。十几年来, 静电纺中空纳米纤维的制备工艺和理论机制得到了深入的研究, 并取得了极大的进步。通过调节静电纺工艺参数、控制热处理过程, 能对纤维

内部结构进行精细调控, 构筑差异化的中空结构。目前中空纳米纤维种类极为丰富, 根据内部结构的差异, 中空纳米纤维有单通道、多通道、多壁(管套管)、管套杆等多种复杂结构, 在医用纺织材料等众多功能材料领域具有广阔的发展前景。

### 1 静电纺中空纳米纤维的成形机制

利用静电纺丝技术制备中空纳米纤维, 通常先制备出具有核壳结构或者纤维组分在径向呈层次分布的纳米纤维, 然后通过热处理或者溶剂萃取等后处理工艺, 除去内层材料, 获得中空结构的纳米纤

收稿日期: 2018-01-15

第一作者简介: 康一帆, 硕士生, 主要研究方向为非织造材料与工程。通信作者: 焦晓宁, E-mail: xiaoning@tjpu.edu.cn。

维<sup>[4-6]</sup>。同轴静电纺丝可以通过简单的物理隔断轻易实现纤维在径向的分层分布,是一种制备中空纳米纤维的理想技术。它遵循传统的静电纺丝原理,以复杂的同轴喷丝模头取代传统静电纺的单一喷丝板,将不同的纺丝液或纺丝介质注入每层喷丝管中,合成多层次的纳米纤维。对于传统的单一喷丝板,静电纺工艺(如纺丝液组分、过程参数、环境参数等)对实现纤维的层次性分布有重大影响。在强静电场力的作用下,纺丝液中不同属性(如分子量、黏度、弹性、表面张力等)的聚合物会迅速发生相分离同时被拉伸,聚合物在纳米纤维径向的分布具有明显的层次性;同时溶剂的挥发速率对中空结构的形成也具有关键作用<sup>[7]</sup>。另外,随着静电纺丝理论和技术的进步,非聚合物也可以成为纺丝液前驱体。根据纺丝液组分的差异,人们提出了乳液静电纺丝和溶胶-凝胶静电纺丝 2 种工艺,丰富了静电纺丝制备工艺。

热处理工艺(如升温速率、煅烧温度、气氛条件等)对纤维内部结构的衍变具有很大影响。在加热升温阶段,前驱体纤维外部温度会高于内部温度产生温度差。一般纤维表层受热塑化,以支撑纤维形态,内部会产生成分损失产生收缩,同时纤维表层对其施加一定的黏附力防止收缩<sup>[8-9]</sup>。加热速率和煅烧温度会影响收缩力和黏附力的优势地位,从而导致产生不同的内部结构。当静电纺纤维中含有盐前驱体时,纤维表层的盐前驱体先被热解产生无机纳米颗粒,致使纤维内外产生盐前驱体的浓度差。在浓度梯度的驱使下,纤维内部的盐前驱体有向外部迁移的趋势,而且温度也会影响纳米颗粒的生长和分布状态<sup>[10-11]</sup>。另外,不同的热处理气氛对聚合物的热解转化过程有及其重要的影响。可以说热处理工艺对前驱体纤维核壳结构的形成及无机纳米颗粒的生长、迁移路径、迁移速率、分布状态的影响也成为设计不同中空纳米纤维的关键因素。

SONG 等<sup>[9]</sup>提出的气体产生和定向逃脱机制丰富了中空纳米纤维成形理论,该研究以正硅酸乙酯、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和纳米氧化锌为原料,用单毛细管静电纺丝结合煅烧得到了  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  中空亚微米纤维,认为在煅烧过程中,PVP 分解产生了一氧化碳和其他气体,同时纤维中溶剂迅速蒸发产生气体,所有的气体可通过沿纤维轴向或径向 2 个途径逃逸到纤维外部,定向逃逸率和气体的产生速率之间的比例将决定纤维的最终形态。如果气体的径向逃逸率大于纤维内气体产生速率,所有的气体将沿纤维的径向逸出,而不会沿着纤维的轴向释放,从而形成固体纤维。如果气体在径向的逃逸率小于纤维

内部气体的产生速率,将有一部分气体沿纤维轴向逸出,诱导形成中空结构。

## 2 静电纺中空纳米纤维的结构及制备

依据不同的中空成形机制,利用不同的静电纺工艺,能够制备内部结构各异的中空纳米纤维,根据内部结构的差异本文将大致分为通道型(见图 1(a)、(b))和嵌套型(见图 1(c)、(d)) 2 类,随后分别讨论各自的制备研究进展。

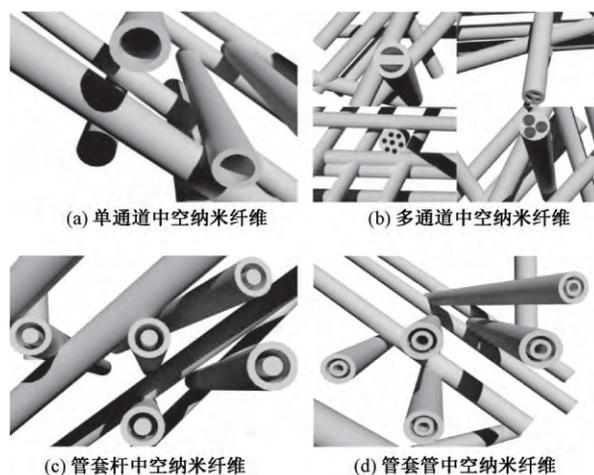


图 1 同形貌中空纳米纤维示意图

### 2.1 通道型中空纳米纤维

通道型中空纳米纤维包括单通道和多通道中空纤维。通道型特别是单通道中空纳米纤维的研究应用已非常普遍,一般为中空管状结构。多通道中空纳米纤维具有更大的比表面积和结构多样性,其通道排布一般呈“瓣形”和“莲藕形”(见图 1(b)),在过滤、传感、储能等众多领域表现出更为优异的性能,吸引了人们的广泛关注。通道型中空纳米纤维的制备方式多种多样。

#### 2.1.1 同轴静电纺丝

同轴静电纺丝是一种被广泛认可的制备中空纳米纤维的技术<sup>[12-13]</sup>,可以通过改变喷丝板模头灵活地合成内部形态各异的中空纳米纤维。通过调整每层喷丝管中纺丝液的种类,可以得到分层分布的纳米纤维,经热处理或溶剂萃取去除内层材料即可获得中空纳米纤维。HYUN 等<sup>[14]</sup>以聚丙烯腈(PAN)和高、低分子量的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为原料制备了不同的聚合物/DMF(N,N-二甲基酰胺)混合溶液(分别为 PAN/DMF、低分子量 PMMA/PAN/DMF、高分子量 PMMA/DMF 溶液),利用同轴静电纺丝技术,通过调整壳层、芯层纺丝液的种类,结合后期热处理过程制备了实心、空心、多通道和空心多通道 4 种结构的纳米纤维,其中 PAN 和 PMMA 2 种聚合物具有不同的黏度、弹性、表面张力等属

性 在静电纺丝过程中,低分子量 PMMA 会与 PAN 分离并在静电场力作用下被拉伸变薄,成为模板,碳化过程中 PMMA 被分解消失,从而实现各种中空结构纤维的制备。WU 等<sup>[15]</sup> 则将二甲基硅油作为芯层溶液,聚己酸内酯(PCL)、酮康唑(KCZ)和磁性纳米粒子( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的二氯甲烷溶液作为壳层溶液,进行同轴静电纺,纳米纤维被浸渍于乙醇中以去除芯层溶液,得到磁性中空管状纤维。PAN 等<sup>[16]</sup> 采用近场同轴静电纺工艺,在芯层注入空气,以聚偏氟乙烯(PVDF)溶液为壳层溶液,同样一步制备了 PVDF 中空纤维管。

除了牺牲模板材料外,通过改变同轴静电纺丝装置,可以直接获得中空纳米纤维。ZANJANI 等<sup>[17]</sup> 利用 3 层同轴静电纺丝技术制备了形态和直径可控的中空结构纤维,中空结构是将最内层喷嘴改为实心棒材来实现的。LI 等<sup>[18]</sup> 利用偏心轴静电纺丝制备了沟槽状的异形核壳结构的纳米纤维,这为制备异形中空纤维提供了良好的思路。

利用同轴静电纺丝技术可以灵活多样的制备不同结构的中空纤维,但是该技术所需的喷丝板构造繁复精细,不易匹配;同时要考虑纺丝液组分、电压、溶液流速、喷嘴形状等众多参数,技术难度较高<sup>[19-20]</sup>。因此同轴静电纺制备中空纳米纤维的制备工艺及经济适用性仍需不断提高。

### 2.1.2 单轴静电纺丝

传统的单轴静电纺丝装置简单、方便、稳定、通用,因此利用传统的单轴静电纺装置制备中空纳米纤维也是一个重要的研究方向,并取得了可喜的研究成果,目前已经得到了各种材质的单通道和多通道中空纳米纤维。

纺丝液和热处理工艺是制备中空纳米纤维的关键因素,研究者对纺丝液组分和热处理工艺进行了精细调控,丰富了中空纳米纤维的种类,拓展了其应用领域。NIU 等<sup>[21]</sup> 配制了低、中、高分子量的聚乙烯醇(PVA)混合纺丝液,静电纺丝制备了聚合物层次分明的纳米纤维。其利用不同分子量的聚合物在强静电场力的作用下彼此分离的特性,实现聚合物在纳米纤维中的分层分布,而无机盐前驱体则均匀分散于聚合物中。该研究证明在同一强静电场力的作用下,聚合物的分子量愈高愈倾向于分布在外层,这与聚合物的黏度和表面张力等因素有关。针对 PVA 的热解特性和无机纳米颗粒扩散特点,调控退火工艺参数(如温度、变温速率、气氛等),选择性的去除 PVA,制备了连续的介孔和豌豆状无机纳米纤维管,随后也成功制备了各种多元氧化物、二元金属氧化物和单元金属氧化物的介孔纳米纤维管。

YANG 等<sup>[11]</sup> 以 PVP 为成丝聚合物,以醋酸钴、乙酸锰为无机材料前驱体,以甲醇和醋酸混合溶液为溶剂,利用单喷嘴静电纺制备了复合纳米纤维;在热处理过程中,盐前驱体在浓度梯度作用下向表层移动,形成  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  壳层,PVP 分解消失,得到  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  中空管。QIN 等<sup>[22]</sup> 将 PVP/PAN/DMF/乙酰丙酮钴/乙酰丙酮氧钒的混合溶液进行静电纺丝,其中 PAN 的分子量低于 PVP 的分子量,因此在强静电力作用下 2 种聚合物产生相分离,并得到了以 PAN 为核的复合纳米纤维,将其煅烧除去 PAN 核层后得到了  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  纳米管,同时研究证明较低的升温速率和温和的煅烧温度有利于中空管结构的形成。

利用溶胶-凝胶静电纺丝和乳液静电纺丝不需改变喷头即可生产分层或复合纤维。HARIDAS 等<sup>[23]</sup> 将二氧化锡溶胶和钛酸锂溶胶混合制备纺丝液前驱体,将其陈化 7 天后进行静电纺丝得到了多孔中空纤维。实验证明:随着纺丝溶胶陈化时间增加,溶胶的黏度增大,会导致颗粒、韧窝球、中空纤维结构,同时乙醇和异丙醇混合溶液的挥发会造成多孔结构。将上述多孔中空纤维进行热处理,进而得到二元金属氧化物的复合中空纳米纤维。ZENG 等<sup>[24]</sup> 将 2 种不混溶的 PVP/金属盐/DMF 溶液和聚苯乙烯(PS)/DMF 溶液混合作为纺丝液,然后进行乳液静电纺丝。在静电纺丝过程中,纤维内部的 PS 液滴在拉伸力和抗乳化力的作用下变成棒状,形成贫盐区,并在接下来的煅烧处理中作为形成中空结构的模板;同时 PVP/金属盐层形成纤维表面,在空气中煅烧后除去了 PS 和 PVP,得到空心的金属/氧化物( $\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_5$ )纳米纤维。ZHANG 等<sup>[25]</sup> 通过改变乳液中连续相和油相的比例来调节纳米纤维的内部结构。研究表明通过依次降低油相的比例可以对应地获得多通道、单通道、实心结构的多孔纳米纤维。

利用单轴静电纺丝制备中空纳米纤维,设备简单,可控性和稳定性较好,并且能够制备复杂的中空结构。随着中空结构成形机制研究的发展完善,单轴静电纺丝法在未来静电纺制备中空纳米纤维的研究中前景极佳。

## 2.2 嵌套型中空纳米纤维

与通道型结构相比,嵌套型的中空结构的设计和合成较为复杂,但其在催化和储锂等应用上显示出优异的性能,激励研究人员继续探索各种有效的制备方法。LEE 等<sup>[5]</sup> 利用 4 层同轴静电纺成功制备了层状分布的 SAN/PAN/SAN/PAN 纳米纤维(SAN 为苯乙烯-丙烯腈,易热降解),在之后的碳化过程中,SAN 分解消失,层状纤维转化为双管状(管套管)的碳纳米纤维。除改进静电纺丝装置

外, 煅烧温度和升温速率对纤维内部结构的衍变具有重要影响。通过对热处理参数的精细调控可以获得各种复杂的管套杆<sup>[26]</sup>、管套管<sup>[8]</sup>等嵌套型中空纳米纤维。LIU等<sup>[27]</sup>通过改性静电纺丝液, 调节热处理气氛和煅烧温度, 成功地将空心立方体置于中空纳米纤维内部, 得到碳管内包覆无机纳米颗粒的结构。

嵌套型中空纳米纤维与通道型中空纳米纤维都可以由同轴静电纺或单轴静电纺来制备, 但是嵌套型中空纳米纤维因其特殊的形貌而进一步扩大了静电纺丝制备中空纳米纤维的种类, 加强了静电纺丝制备中空纳米纤维在新能源、催化等领域的应用。

表1 中空纳米纤维的应用实例

材料类型	制备方法	前驱体	应用
ZnO/ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 多管中空纳米纤维	单轴静电纺	PVP、Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O、Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	乙醇传感器
PCL/KCZ/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 多孔磁性中空纳米纤维	同轴静电纺	PCL、KCZ、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、二甲基硅油	医用纺织材料
PVDF 中空纤维管	近场同轴静电纺	PVDF、空气	相变材料
PS/PMMA-PAAm 复合中空管	3层同轴静电纺	PS、PMMA、PAAm	医用纺织材料
TiO <sub>2</sub> 纳米中空纤维	微乳液静电纺	PVP、钛酸正丁酯、石蜡油	光催化
氮掺杂中空碳纳米纤维	同轴静电纺	PMMA、Ni(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O、PAN	锂硫电池
多通道碳纳米纤维	乳液静电纺	PAN、PS、苯乙烯、VO(acac) <sub>2</sub>	超级电容器
PA/TiO <sub>2</sub> 中空纳米纤维	同轴静电纺	聚酰胺(PA)、异丙氧基化钛	微萃取相材料
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 管套线纳米纤维及介孔纤维管	单轴静电纺	PVP、Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O、Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	锂离子电池

## 4 结束语

十几年来, 静电纺制备中空纳米纤维在理论机制和应用实践方面一直不断地被完善和丰富, 然而各种中空纳米纤维内部结构的衍化机制仍有待深入研究, 静电纺中空纳米纤维在结构性和功能性上也具有广阔的发展前景, 未来中空纳米纤维的应用领域将更为广泛。同时, 随着理论研究的成熟和制备工艺的完善, 开发出合适、简单、高效、可控的制备路线成为可能, 这将有利于实现静电纺中空纤维的规模化生产, 推进中空纳米纤维的产业化。

### 参考文献:

- [1] 赵永男, 陈淑华. 静电纺中空 NiO/C 纳米纤维的制备及中空形成机理分析[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(3): 6-10.
- [2] 杨国锐, 延卫. 静电纺丝法机理及其在无机中空微/纳米纤维制备中的研究进展[J]. 材料导报, 2010(5): 66-71.
- [3] 孙良奎, 程海峰, 楚增勇. 静电纺丝制备中空纤维的研究进展[J]. 新技术新工艺, 2008(7): 83-85.
- [4] LIANG X, JIN G, LIU F, et al. Synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 3 静电纺中空纳米纤维的应用

与传统意义上的固体结构纳米纤维相比, 中空纳米纤维比表面积更大、孔隙率更高<sup>[28-29]</sup>, 结构变化多样, 具有灵活的空间构筑性, 而且其中空结构赋予其独特的生物特性, 在传感器<sup>[8]</sup>、医用纺织品<sup>[15,17]</sup>、相变材料<sup>[16]</sup>、光催化<sup>[25]</sup>、超级电容器<sup>[30]</sup>、微电子器件<sup>[31]</sup>、锂离子电池<sup>[32-33]</sup>等领域展现出更为优异的性能。中空纳米纤维的部分应用实例如表1所示。目前静电纺中空纳米纤维的生产效率低下, 性能结构稳定性有待提高, 无法投入大规模生产, 因此其应用研究仍处于实验室阶段。

hollow nanofibers and their application in highly sensitive detection of acetone [J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 13780-13787.

- [5] LEE B S, YANG H S, YU W R. Fabrication of double-tubular carbon nanofibers using quadruple coaxial electrospinning [J]. Nanotechnology, 2014, 25(46): 465-602.
- [6] SHAO D, WANG J, DONG X, et al. Coaxial electrospinning fabrication and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C/Ag composite hollow nanofibers [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2013, 24(12): 4718-4724.
- [7] FU J, ZHANG J, ZHAO C, et al. Solvent effect on electrospinning of nanotubes: the case of magnesium ferrite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 577: 97-102.
- [8] ALALI K T, LIU J, LIU Q, et al. Tube in tube ZnO/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure synthesized by facile single capillary electrospinning with enhanced ethanol gas-sensing properties [J]. Rsc Advances, 2017, 19(7): 11428-11438.
- [9] SONG G, LI Z, LI K, et al. SiO<sub>2</sub>/ZnO composite hollow sub-micron fibers: Fabrication from facile single

- capillary electrospinning and their photoluminescence properties [J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(3): 53.
- [10] FU J, ZHANG J, PENG Y, et al. Wire-in-tube structure fabricated by single capillary electrospinning via nanoscale Kirkendall effect: the case of nickel-zinc ferrite [J]. *Nanoscale*, 2013, 24(5): 12551–12557.
- [11] YANG G, XU X, YAN W, et al. Single-spinneret electrospinning fabrication of  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  hollow nanofibers with excellent performance in lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137: 462–469.
- [12] MIYAUCHI M, MIAO J, SIMMONS T J, et al. Conductive cable fibers with insulating surface prepared by coaxial electrospinning of multiwalled nanotubes and cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(9): 2440–2445.
- [13] WU Y, GAO M, LI X, et al. Preparation of mesohollow and microporous carbon nanofiber and its application in cathode material for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 608: 220–228.
- [14] HYUN B G, SON H J, JIS, et al. Multi-dimensional carbon nanofibers for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Electroceramics*, 2017, 38(1): 43–50.
- [15] WU S, WANG B, AHMAD Z, et al. Surface modified electrospun porous magnetic hollow fibers using secondary downstream collection solvent contouring [J]. *Materials Letters*, 2017, 204(Supplement C): 73–76.
- [16] PAN C T, YEN C K, WANG S Y, et al. Near-field electrospinning enhances the energy harvesting of hollow PVDF piezoelectric fibers [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(103): 85073–85081.
- [17] ZANJANI J S M, OKAN B S, MENCELOGLU Y Z, et al. Design and fabrication of multi-walled hollow nanofibers by triaxial electrospinning as reinforcing agents in nanocomposites [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, 34(16): 1273–1286.
- [18] LI X, DENG L, YU X, et al. A novel profiled core-shell nanofibrous membrane for wastewater treatment by direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 37(4): 14453–14463.
- [19] 白帆, 吴俊涛, 龚光明, 等. 静电纺丝技术制备聚合物基中空结构材料 [J]. *高等学校化学学报*, 2013(4): 751–759.
- [20] 刘朋超, 龚静华, 杨曙光, 等. 静电纺丝法制备陶瓷中空纳米纤维的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2013(6): 571–578.
- [21] NIU C, MENG J, WANG X, et al. General synthesis of complex nanotubes by gradient electrospinning and controlled pyrolysis [J]. *Nature Communications*, 2015(6): 7402.
- [22] QIN Z, PEI J, CHEN G, et al. Design and fabrication of  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  nanotubes by electrospinning as a high-performance anode for lithium-ion batteries [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(13): 5974–5980.
- [23] HARIDAS A K, SHARMA C S, HEBALKAR N Y, et al. Nano-grained  $\text{SnO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  composite hollow fibers via sol-gel/ electrospinning as anode material for Li-ion batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2017(4): 14–24.
- [24] ZENG W, CHEN W, LI Z, et al. Rapid and sensitive ethanol sensor based on hollow  $\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_5$  nanotubes via emulsion-electrospinning route [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 65(Supplement C): 157–162.
- [25] ZHANG J, HOU X, PANG Z, et al. Fabrication of hierarchical  $\text{TiO}_2$  nanofibers by microemulsion electrospinning for photocatalysis applications [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 15911–15917.
- [26] JIANG J, FAN W, ZHANG X, et al. Rod-in-tube nanostructure of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ : electrospinning synthesis and photocatalytic activities of tetracycline [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 40(1): 538–544.
- [27] LIU Z, GUO R, MENG J, et al. Facile electrospinning formation of carbon-confined metal oxide cube-in-tube nanostructures for stable lithium storage [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 8284–8287.
- [28] MA L, MA S Y, SHEN X F, et al.  $\text{PrFeO}_3$  hollow nanofibers as a highly efficient gas sensor for acetone detection [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2018, 255: 2546–2554.
- [29] WANG J G, LIU H, LIU H, et al. Electrospun  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  hollow nanofibers as advanced cathodes for high rate and long cycle life Li-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 354–359.
- [30] HUANG G, LI C, BAI J, et al. Controllable-multichannel carbon nanofibers-based amorphous vanadium as binder-free and conductive-free electrode materials for supercapacitor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22144–22154.
- [31] REZVANI O, HEDESHI M H, BAGHERI H. Polyamide/titania hollow nanofibers prepared by core-shell electrospinning as a microextractive phase in a fabricated sandwiched format microfluidic device [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1528: 1–9.
- [32] LI X, FU N, ZOU J, et al. Sulfur-impregnated N-doped hollow carbon nanofibers as cathode for lithium-sulfur batteries [J]. *Materials Letters*, 2017, 209: 505–508.
- [33] WANG J, YANG G, WANG L, et al. Fabrication of the  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  fiber-in-tube and tubular mesoporous nanostructures via single-spinneret electrospinning: characterization, mechanism and performance as anodes for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222(Supplement C): 1176–1185.