

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180708806

聚丙烯腈基活性中空碳纳米纤维制备及其性能

李树锋^{1,2}, 程博闻^{1,2}, 罗永莎², 王 辉², 徐经纬²

(1. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387;

2. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387)

摘 要 为制备具有较高孔隙率的聚丙烯腈(PAN)活性中空碳纳米纤维(AHCNF),以自行制备的PAN为原料,经同轴静电纺丝、预氧化、炭化、活化后制备得到AHCNF。借助X射线光电子能谱仪、扫描电子显微镜、比表面积测试仪研究了致孔剂对其形态与孔结构的影响。结果表明:制备的PAN共聚物环化温度较低,环化放热较缓和,有利于预氧化的进行;炭化过程将PAN表面的碳氧单键转化为碳氧双键,而活化过程将碳氧双键进一步转化为酯基;添加致孔剂和未添加致孔剂得到的PAN活性中空碳纳米纤维横截面呈明显的中空结构,纤维壁较为致密;添加致孔剂后,活性中空碳纳米纤维的总比表面积从 $55.719\text{ m}^2/\text{g}$ 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%。

关键词 聚丙烯腈; 活性碳纤维; 中空碳纳米纤维; 同轴静电纺丝; 多孔碳纤维

中图分类号: TS 343

文献标志码: A

Preparation and properties of polyacrylonitrile-based activated hollow carbon nanofibers

LI Shufeng^{1,2}, CHENG Bowen^{1,2}, LUO Yongsha², WANG Hui², XU Jingwei²

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Composites of Ministry of Education, Tiangong

University, Tianjin 300387, China; 2. School of Textile Science and Engineering,

Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract In order to prepare polyacrylonitrile (PAN) activated hollow carbon nanofibers (AHCNF) with higher porosity, the self-prepared PAN copolymers were coaxially electrospun, pre-oxidized, carbonized and activated to prepare AHCNF. The influences of the pore-forming agents on the morphology and porosity were further investigated. The results show that the prepared PAN copolymers has a lower cyclization temperature and less heat release during cyclization, facilitating the pre-oxidation. The carbonization process converses the C—O bond on the PAN surface into the C=O double band, and the activation process converts the C=O double bond into an ester group. The activated hollow carbon nanofibers prepared by adding the pore-forming agent and by adding no pore-forming agent have cross sections with an obvious hollow structure and compact fiber walls. For the activated porous hollow carbon nanofibers (p-AHCNF) prepared by adding the pore-forming agents, the BET total specific surface area increases from $55.719\text{ m}^2/\text{g}$ to $532.639\text{ m}^2/\text{g}$, the pore volume increases from $0.070\text{ cm}^3/\text{g}$ to $0.312\text{ cm}^3/\text{g}$, the average mesopore diameter increases from 3.408 nm to 4.309 nm , and the yields decreases from 27.14% to 9.44%.

Keywords polyacrylonitrile; activated fiber; hollow carbon nanofiber; coaxial electrospinning; porous carbon nanofiber

收稿日期: 2018-07-30

修回日期: 2019-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51603144); 国家科技支撑计划项目(2015BAE01B03); 天津市高等学校科技发展基金计划项目(20140304)

第一作者: 李树锋(1977—),女,副教授,博士。主要研究方向为碳纳米纤维的制备。E-mail: lishufeng@tjpu.edu.cn。

聚丙烯腈(PAN)活性中空碳纳米纤维是将同轴静电纺丝制备的 PAN 壳-芯纳米纤维进行预氧化、炭化、活化后得到的一种活性碳纳米材料,其独特的中空结构使之具有较大的比表面积,表面的微孔和介孔不仅可作为催化剂载体^[1-2]、抗菌剂载体^[3]、吸附材料^[4]、过滤材料^[5]等,还可为电极材料^[6]、电容器^[7-8]等的电荷存储与释放提供有利空间。

制备活性中空碳纳米纤维的聚合物原料主要有 PAN、沥青、粘胶等。PAN 由于具有炭化收率高、最终碳纳米纤维的结构易于控制等优点^[9],已成为制备活性中空碳纳米纤维的主要原料^[10]。碳纳米纤维活化的方法有化学法和物理法。化学活化是通过化学试剂与碳材料发生一系列的交联或缩聚反应,在碳材料表面产生丰富的孔隙。与物理活化法相比,化学活化法的活化时间短,活化温度低。常用的化学活化剂有氢氧化钾、氢氧化钠^[11]、二氧化碳^[12]等,而氢氧化物可制备出具有较高比表面积的活性碳材料,氢氧化钠对于调节微孔分布更为有利^[11]。

本文选取丙烯酸甲酯(MA)、衣康酸(IA)作为丙烯腈(AN)的共聚单体,制备了适宜于预氧化的 PAN 共聚物,经同轴静电纺丝、预氧化、炭化、活化后,获得了具有明显中空结构的活性中空碳纳米纤维,并对其结构和性能进行表征,以期对活性中空碳纳米纤维的改性和实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

丙烯腈(AN)、丙烯酸甲酯(MA)、衣康酸(IA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,质均分子量为 30 000)、亚硫酸氢钠、过硫酸钾、氢氧化钠,天津试剂二厂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),通用型,分子量为 500 000,日本三菱公司。

1.2 PAN 水相沉淀聚合

AN 在使用前先用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液洗涤,除去其中的阻聚剂;再用蒸馏水洗涤至 pH 值为 7,然后用 CaCl₂ 干燥;干燥后的 AN 用蒸馏法收集 80 ℃的馏分。MA 在使用前通过蒸馏收集 83 ℃的馏分。IA 在使用前经沸水重结晶。

在 250 mL 四口瓶中加入一定量的蒸馏水、AN、MA 和 IA,升温至 50 ℃,加入氧化还原引发剂亚硫酸氢钠和过硫酸钾,聚合 1.5 h 得到 PAN 聚合物。将固体沉淀过滤后,分别用丙酮、乙醇和水洗涤 3 次,于 50 ℃真空烘干至质量恒定。

按照文献[13-14]的方法,经计算得到本文实

验制备的 PAN 聚合反应收率为 98%,利用乌式黏度计法测得的 PAN 黏均相对分子质量为 150 000。

1.3 PAN 活性中空碳纳米纤维的制备

将 1.2 节制备的 PAN 聚合物配置成质量分数为 8%的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液作为壳层,以 PMMA 质量分数为 30%的 DMF 溶液作为芯层,在自制的同轴静电纺丝机上制备 PAN/PMMA 壳-芯纳米纤维。芯层泵速为 9 mL/h,壳层泵速为 3 mL/h,纺丝电压为 23 kV,接收距离为 20 cm。

将同轴静电纺丝制备的 PAN/PMMA 壳-芯纳米纤维于空气气氛在马弗炉中进行预氧化,以 5 ℃/min 的速率升温至 330 ℃,保温 1 h,自然冷却至室温,取出备用。

将制备的预氧化纤维于氮气气氛在管式炭化炉中进行炭化,以 5 ℃/min 的速率升温至 1 000 ℃,保温 1 h,然后自然冷却至室温,得到中空碳纳米纤维(HCNF)。

将炭化得到的中空碳纳米纤维在 80 ℃、浓度为 2 mol/L 的氢氧化钠溶液中搅拌 2 h,烘干。放入管式炭化炉于 N₂ 气氛进行活化,以 5 ℃/min 的速率升温至 800 ℃,保温 45 min。自然冷却至室温,取出。将活化后的纳米纤维用 0.5 mol/L 盐酸溶液洗至中性,烘干,得到活性中空碳纳米纤维(AHCNF)。

1.4 PAN 活性多孔中空碳纳米纤维的制备

在 PAN 纺丝液中加入聚乙烯吡咯烷酮作为壳层(PVP 与 PAN 质量比为 1:10),将 PMMA 溶液作为芯层,按照 1.3 节方法进行同轴静电纺丝、预氧化、炭化,得到多孔中空碳纳米纤维(p-HCNF),再经活化得到活性多孔中空碳纳米纤维(p-AHCNF)。

1.5 热分析测试

借助 Netzsch DSC 200 F3 型差示扫描量热仪(DSC,德国耐驰公司)对 1.2 节制备的 PAN 共聚物进行热性能测试。测试环境为 N₂ 气氛,以 10.0 ℃/min 的速度升温至 400 ℃。

1.6 形貌观察

利用 S-4800 型场发射扫描电镜(日本日立公司)观测活性中空碳纳米纤维的形态,纤维样品在测试前进行喷金处理。

1.7 比表面积测试

利用 Autosorb iQ Station 1 型比表面积测试仪(美国康塔仪器公司)于 77 K 测试活性中空碳纳米纤维的 N₂ 吸附与脱附等温线。测试前样品在 300 ℃真空脱气 3 h。利用 BET 方法测试样品的比表面积,利用 BJH 方法计算介孔比表面积、平均介孔孔径,并得到介孔孔径分布。

1.8 表面元素测试

利用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国安默飞世尔科技公司) 测试纤维表面元素含量。实验仪器的分辨率为 0.8 eV, 位移误差为 0.2 eV, 分析深度小于 10 nm。测试条件为: Mg 靶, 电压 15 kV, 扫描次数 3~8, 全扫描通能 90 eV, 单扫描通能 45 eV。

1.9 质量损失率计算

根据 PAN 纳米纤维预氧化、炭化、活化前后的质量差, 按下式计算质量损失率:

$$L = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中: L 为纤维质量损失率, %; m_0 为处理前的纤维质量 g ; m_1 为处理后的纤维质量 g 。

2 结果与分析

2.1 PAN 共聚物的热分析

图 1 示出制备的 PAN 共聚物的 DSC 曲线。可以看出, 将程序温度升温至 218~335 °C 时, PAN 聚合物剧烈放热, 这时 PAN 线型大分子发生环化反应形成耐热的梯形结构, 利于 PAN 进行后续高温炭化。如果反应放热剧烈, 则会导致聚合物大分子链破坏而发生降解。与传统 PAN^[15] 相比, 本文实验制备的 PAN 共聚物放热起始温度从 233.75 °C 下降到 218.90 °C, 放热终止温度从 342.03 °C 下降到 333.40 °C, 放热峰值温度从 306.78 °C 下降到

293.40 °C, 共聚物放热量从 920.04 J/g 下降到 578.70 J/g。这说明制备的 PAN 共聚物在预氧化过程中的环化温度较低, 放热较缓和, 更有利于预氧化过程的进行。

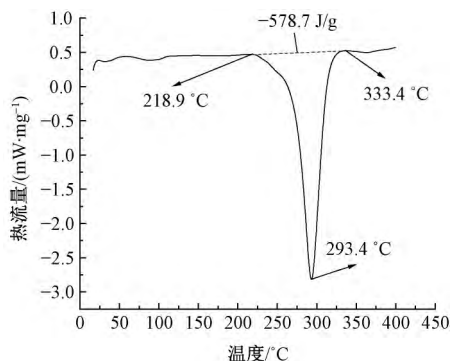


图 1 PAN 共聚物的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of prepared PAN polymer

2.2 PAN 活性中空碳纳米纤维的形貌分析

PAN 活性中空碳纳米纤维和活性多孔中空碳纳米纤维的电镜照片如图 2 所示。可知, PAN 中空碳纳米纤维(HCNF)、多孔中空碳纳米纤维(p-HCNF)的表面呈纤维状, 横截面具有明显的中空结构。经氢氧化钠活化处理得到的活性中空碳纳米纤维(AHCNF)和活性多孔中空碳纳米纤维(p-AHCNF)横截面仍保持中空结构, 但纤维表面出现了较多断裂和破损, 纤维壁表面较为致密。在较大的放大倍数下, 活性多孔中空碳纳米纤维的表面仍未观察到明显的孔隙结构。

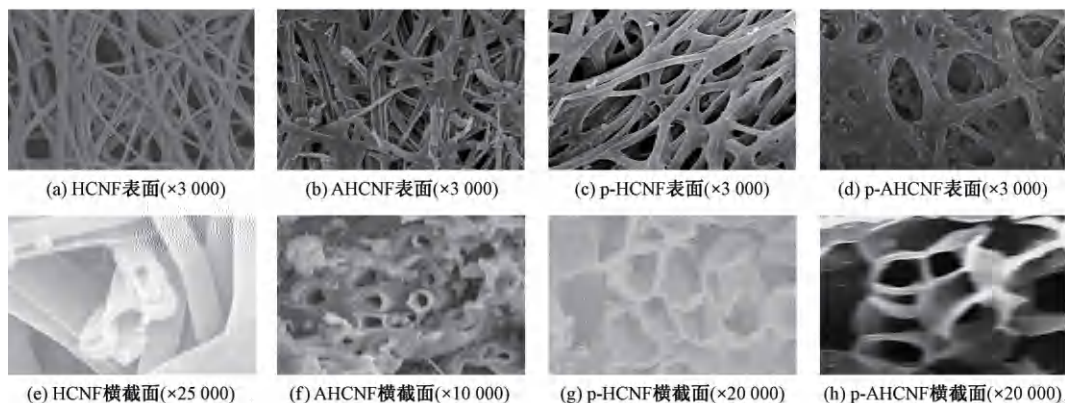


图 2 不同 PAN 中空碳纳米纤维的表面和横截面扫描电镜照片

Fig.2 Surface and cross-section SEM images of various PAN carbon hollow nanofibers. (a) Surface of HCNF ($\times 3\ 000$); (b) Surface of AHCNF ($\times 3\ 000$); (c) Surface of p-HCNF ($\times 3\ 000$); (d) Surface of p-AHCNF ($\times 3\ 000$); (e) Cross-section of HCNF ($\times 25\ 000$); (f) Cross-section of AHCNF ($\times 10\ 000$); (g) Cross-section of p-HCNF ($\times 20\ 000$); (h) Cross-section of p-AHCNF ($\times 20\ 000$)

2.3 比表面积分析

图 3 示出 PAN 活性中空碳纳米纤维和 PAN 活性多孔中空碳纳米纤维的氮气吸附与脱附等温线,

以及其介孔孔径分布曲线。由图 3(a) 可知: 在整个压力范围内, AHCNF 的 N_2 物理吸附等温线没有拐点, 曲线向上稍有弧度; 相对压力接近于 1 处有上

升,说明有大孔存在;曲线上有 H3 型滞后环,表明有片状粒子堆积形成的狭缝孔。利用 BET 测试得到的 AHCNF 的比表面积为 $55.719 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积为 $0.070 \text{ cm}^3/\text{g}$;利用 BJH 方法得到的介孔比表面积为 $34.536 \text{ m}^2/\text{g}$,介孔孔容 $0.064 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

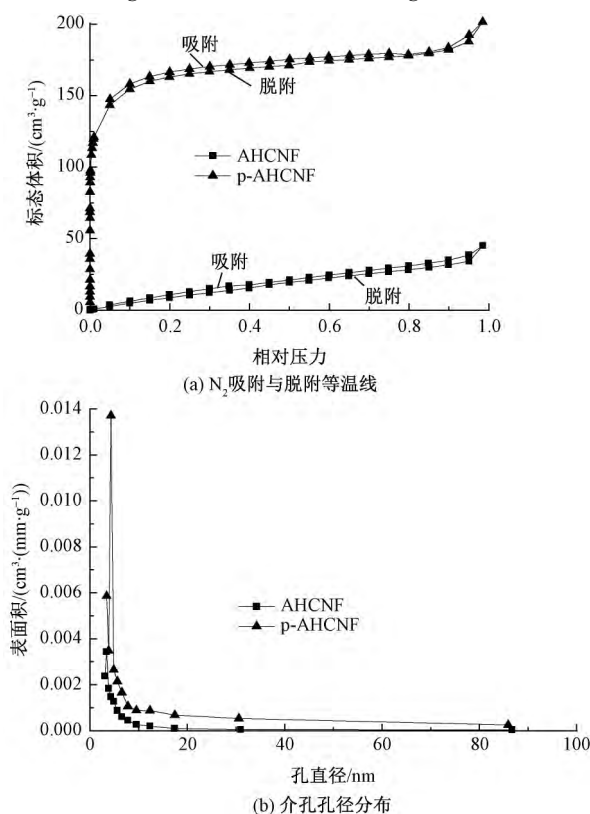


图 3 AHCNF 与 p-AHCNF 的比表面积与介孔孔径分布曲线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherm curves (a) and mesopore size distribution (b) of AHCNF and p-AHCNF

p-AHCNF 的 N_2 吸附与脱附等温线属于 Langmuir 等温线,在较低的压力下发生单层吸附,表明微孔较多。利用多点 BET 法测试得到的 p-AHCNF 比表面积为 $532.639 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积为 $0.312 \text{ cm}^3/\text{g}$,介孔比表面积为 $20.712 \text{ m}^2/\text{g}$,介孔孔容为 $0.060 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

由 AHCNF 与 p-AHCNF 的介孔孔径分布图可知, AHCNF 的介孔平均孔径为 3.408 nm , p-AHCNF 的介孔平均孔径为 4.309 nm 。由于孔径范围从介孔增大到大孔,毛细孔凝聚引起的吸附量急剧增加也就没有尽头,所以导致图 3(a) 中所示 AHCNF 与 p-AHCNF 的 N_2 吸附与脱附等温线后半段急剧上翘。

由上述实验数据可知,本文实验制备的 PAN 活性中空碳纳米纤维(AHCNF)的比表面积较小,这表明自制的 PAN 共聚物组成不利于炭化成孔。为得

到具有较大比表面积的活性中空碳纳米纤维,需要在壳层 PAN 纺丝液中加入致孔剂 PVP,由此得到的活性多孔中空碳纳米纤维(p-AHCNF)的比表面积提高 9 倍多。

2.4 纤维表面成分分析

将 PAN 活性中空碳纳米纤维(AHCNF)制备过程中得到的预氧丝、炭化丝和活化丝分别进行 XPS 全谱及 C、O、N 谱扫描,得到各元素含量占比,结果如表 1 所示。

表 1 PAN 活性中空碳纳米纤维制备中各中间样品的元素成分占比

Tab.1 Elemental ratios of intermediate products

| of PAN AHCNFs | | % | |
|---------------|-------|-------|------|
| 样品名称 | C 含量 | O 含量 | N 含量 |
| 预氧丝 | 36.35 | 61.85 | 1.80 |
| 炭化丝 | 72.83 | 27.17 | — |
| 活化丝 | 88.16 | 10.58 | 1.26 |

制备 PAN 活性中空碳纳米纤维的原丝 PAN/PMMA 壳-芯纳米纤维中含有 C、O、N 元素。从表 1 中可以看出,预氧化后纤维中的 C 元素含量为 36.35%,O 元素含量为 61.85%,N 元素含量为 1.80%。炭化后,由于芯层组分 PMMA 完全热裂解使纤维形成中空结构,同时壳层 PAN 中的非碳元素进一步排除,所以 C 元素含量上升为 72.83%,O 元素含量急剧下降为 27.17%。活化后,O 元素含量进一步下降到 10.58%,C 元素含量上升到 88.16%。这说明 PAN 纳米纤维经过预氧化、炭化、活化处理后,碳元素含量逐步增加,非碳元素如 O、N 含量减少。

利用 XPS peak 分峰软件对各中间样品 XPS 电子能谱的 $\text{C}1\text{s}$ 谱进行分峰处理,进一步分析不同处理工艺后的纳米纤维表面官能团的存在形式及其含量^[16],分峰数据如表 2 所示。

PAN 活性中空碳纳米纤维表面的碳原子除以碳碳单键方式结合外,还可与氧原子分别形成碳氧单键、碳氧双键酯基等官能团。由表 2 可知,预氧化后 PAN 纳米纤维中的碳原子主要以碳碳单键方式结合,含量为 60.51%。由于预氧化过程中,空气中的氧气会参与 PAN 分子链的氧化交联等反应,预氧丝中以碳氧单键结合的碳原子含量达到 23.30%,以碳氧双键结合的碳原子含量为 1.30%,以酯键结合的碳原子含量为 14.89%。这是由于 PAN/PMMA 壳-芯纳米纤维原丝中,芯层 PMMA 的分子结构含有大量的酯键,而预氧化过程并不会使 PMMA 完全热裂解,因而以酯键结合的碳原子含量较高。

炭化后, PAN/PMMA 壳-芯纳米纤维中的

表 2 不同样品的 XPS 分峰拟合结果

Tab.2 Peak-fitting results of various samples by XPS analysis

| 名称 | 官能团 | 预氧丝 | | | 炭化丝 | | | 活化丝 | | |
|------|---|-----------|------------|----------|-----------|------------|----------|-----------|------------|----------|
| | | 峰值/ eV | 半峰 宽/eV | 含量/ % | 峰值/ eV | 半峰宽/ eV | 含量/ % | 峰值/ eV | 半峰 宽/eV | 含量/ % |
| 碳碳单键 | $\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$ | 284.96 | 1.49 | 60.51 | 284.64 | 1.20 | 39.87 | 284.56 | 0.957 | 54.46 |
| 碳氧单键 | $\begin{array}{c} & \\ -C & -O- \\ & \end{array}$ | 286.49 | 1.57 | 23.30 | 285.54 | 1.99 | 49.54 | 285.40 | 2.19 | 36.68 |
| 碳氧双键 | $\begin{array}{c} \\ -C=O \end{array}$ | 287.80 | 1.36 | 1.30 | 287.80 | 3.16 | 10.59 | 287.80 | 1.09 | 0.41 |
| 酯基 | $\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O- \end{array}$ | 288.94 | 1.17 | 14.89 | 288.90 | 2.00 | 0.00 | 288.90 | 4.18 | 8.45 |

PMMA 组分经热裂解而完全去除,而壳层 PAN 共聚物中少量共聚组分 MA 中的酯键在惰性气氛中经脱氧反应变成了碳氧双键,导致以酯键结合的碳原子含量下降为 0。另一方面, PAN/PMMA 预氧丝中经炭化而脱除的氧原子在高温下又使原有的碳碳单键进一步氧化为碳氧单键,碳氧单键又部分氧化为碳氧双键,所以炭化丝中以碳碳单键结合的碳原子含量下降到 39.87%,以碳氧单键结合的碳原子含量上升到 49.54%,以碳氧双键结合的碳原子含量上升到 10.59%。

炭化后的纳米纤维经氢氧化钠处理、高温活化后, PAN 纳米纤维中非碳元素进一步被排除,以碳碳单键方式存在的碳原子含量提高到了 54.46%。同时,高温热处理使纳米纤维中原先以碳氧单键、碳氧双键存在的碳原子进一步转变为酯键,因而活化丝中以碳氧单键存在的碳原子含量下降到 36.68%,以碳氧双键存在的碳原子含量下降到 0.41%,以酯键存在的碳原子含量上升到 8.45%。

本文实验数据证实 PAN 纳米纤维的炭化过程是将碳氧单键转化为碳氧双键的过程,而活化过程将是碳氧双键官能团进一步氧化为羧基或酯基的过程,这与文献[16]报道一致。

2.5 活化收率

表 3 示出不同热处理后的壳-芯纳米纤维的收率。制备 AHCNF 时,壳层为 PAN 的壳-芯纳米纤维经预氧化后,质量仅减少了 8.1%,炭化后质量减少到 31.80%。这说明芯层的 PMMA 组分在预氧化阶段仅少量分解,在炭化阶段全部分解,这与电镜照片分析结果一致。活化后的 PAN 纳米纤维表面形成了微小的孔隙结构,与炭化后的质量相差不大,仅减少了 4.66%。

制备 p-AHCNF 时,壳层 PAN 纺丝液中加入致孔剂 PVP 后得到的 PAN 壳-芯纳米纤维经预氧化处理后质量减少到 32.31%,这说明致孔剂 PVP 在

表 3 不同热处理后的 PAN 纳米纤维收率

Tab.3 Yields of PAN nanofibers after various treatments

| 样品 | AHCNF | | p-AHCNF | |
|-----|---------|--------|---------|--------|
| | 质量/g | 收率* /% | 质量/g | 收率* /% |
| 原丝 | 4.320 0 | | 9.205 8 | |
| 预氧丝 | 3.970 0 | 91.90 | 2.974 8 | 32.31 |
| 炭化丝 | 1.373 6 | 31.80 | 1.121 5 | 12.18 |
| 活化丝 | 1.172 8 | 27.14 | 0.869 2 | 9.44 |

注: * 为以原丝为参照的收率。

预氧化阶段就已大部分分解。炭化后,由于芯层 PMMA 的热裂解,纳米纤维质量进一步减少到 12.18%。活化后的 p-AHCNF 纳米纤维总收率为 9.44%。

3 结 论

本文以自制 PAN 为原料制备了活性中空碳纳米纤维,并考察了致孔剂对活性中空碳纳米纤维形态及孔结构的影响。实验结果表明:自制的 PAN 共聚物预氧化放热起始温度比传统腈纶低 15℃,放热终止温度约下降 10℃,放热量减少 342 J/g,更有利于预氧化的进行。表面元素测试结果显示炭化过程使 PAN 纳米纤维表面的碳氧单键转化为碳氧双键,活化过程则使碳氧双键进一步氧化为酯基。致孔剂对 PAN 活性中空碳纳米纤维的形貌影响不明显,其表面均呈纤维形状,横截面具有明显的中空结构,纤维壁较为致密。BET 测试表明 PAN 活性中空碳纳米纤维(AHCNF)的比表面积为 55.719 m²/g,孔容积为 0.070 cm³/g。在壳层 PAN 纺丝液中加入致孔剂后得到的活性多孔中空碳纳米纤维(p-AHCNF)的比表面积提高到 532.639 m²/g,孔容积提高到 0.312 cm³/g。AHCNF 的收率为 27.14%,添加致孔剂后得到的 p-AHCNF 的收率为 9.44%。

FZXB

参考文献:

- [1] PATIL S A, CHIGOME S, HÄGERHÄLL C, et al. Electrospun carbon nanofibers from polyacrylonitrile blended with activated or graphitized carbonaceous materials for improving anodic bioelectrocatalysis [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132(3): 121-126.
- [2] LIU H, BAI J, WANG S, et al. The preparation of silver nanoparticles/carbon nanofibers as catalyst in the styrene epoxidation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2014, 448(1): 154-159.
- [3] SINGH S, ASHFAQ M, SINGH R K, et al. Preparation of surfactant-mediated silver and copper nanoparticles dispersed in hierarchical carbon micro-nanofibers for antibacterial applications [J]. *New Biotechnology*, 2013, 30(6): 656-665.
- [4] TENG M, QIAO J L, LI F T, et al. Electrospun mesoporous carbon nanofibers produced from phenolic resin and their use in the adsorption of large dye molecules [J]. *Carbon*, 2012, 50(8): 2877-2886.
- [5] FENG C, KHULBE K C, MATSUURA T, et al. Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 102: 118-135.
- [6] PARK S H, JUNG H R, LEE W J. Hollow activated carbon nanofibers prepared by electrospinning as counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 102(21): 423-428.
- [7] AN G H, AHN H J. Activated porous carbon nanofibers using Sn segregation for high-performance electrochemical capacitors [J]. *Carbon*, 2013, 65(6): 87-96.
- [8] HSU Y H, LAI C C, HO C L, et al. Preparation of interconnected carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 369-376.
- [9] GU S Y, REN J, VANCOS G J. Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(11): 2559-2568.
- [10] NATARAJ S K, YANG K S, AMINABHAVI T M. Polyacrylonitrile-based nanofibers: a state-of-the-art review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(3): 487-513.
- [11] 谢应波, 张维燕, 张睿, 等. KOH 与 NaOH 活化法所制活性炭孔结构及电化学性能的比较 [J]. *炭素技术*, 2008, 27(2): 9-14.
XIE Yingbo, ZHANG Weiyan, ZHANG Rui, et al. Comparisons of pore structure and electrochemical performances of carbons activated by KOH and NaOH [J]. *Carbon Techniques*, 2008, 27(2): 9-14.
- [12] 吴丹, 汤营茂, 缪清清, 等. 电纺聚丙烯腈基活性碳纳米纤维及其亚甲基蓝吸附性能 [J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 31(3): 50-58.
WU Dan, TANG Yingmao, MIAO Qingqing, et al. Adsorption properties of methylene blue onto the electrospun PAN-based activated carbon nanofibers [J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2015, 31(3): 50-58.
- [13] 海滇, 李树锋, 丁晓, 等. 高分子量聚丙烯腈基碳纳米纤维的制备 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(3): 1-5.
HAI Dian, LI Shufeng, DING Xiao, et al. Preparation of carbon nanofibers from PAN with high molecular weight [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(3): 1-5.
- [14] 李树锋, 刘高华, 谢小军, 等. 同轴静电纺丝参数对聚丙烯腈中空碳纳米纤维形态与炭化收率的影响 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(12): 1-6.
LI Shufeng, LIU Gaohua, XIE Xiaojun, et al. Effects of coaxial electrospinning parameters on morphology and carbonization yield of polyacrylonitrile hollow carbon nanofibers [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(12): 1-6.
- [15] 李树锋. 碳中空纤维微孔膜的制备 [D]. 天津: 天津工业大学, 2000: 50.
LI Shufeng. Preparation of the carbon hollow fiber micro-membranes [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2000: 50.
- [16] 李左江, 贺福, 王茂章. PAN 基 ACF 表面结构的 XPS 研究 [J]. *炭素*, 1996(1): 13-17.
LI Zuojiang, HE Fu, WANG Maozhang. XPS study of the PAN-based activated carbon fibers [J]. *Carbon*, 1996(1): 13-17.