复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第29卷 第1期 2月 2012年
Vol. 29 No. 1 February 2012

文章编号：1000-3851(2012)01-0122-07

静电纺丝技术制备 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆及其形成机制

宋 超，董相廷*，王进贤，刘桂霞
（长春理工大学 化学与环境工程学院，长春 130022）

摘 要： 采用静电纺丝技术，通过改进实验装置，在最佳的纺丝条件下制备了[$Ni(CH_3COO)_2$+PVP]-[$Zn(CH_3COO)_2$+PVP]-[$Ti(OC_4H_9)_4$+CH_3COOH+PVP]前驱体复合电缆，在600 ℃下将其进行热处理，制备出了 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆。采用热重-差热（TG-DTA）、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等分析技术对样品进行了表征。对 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆的形成机制进行了讨论。结果表明，所得产物为 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆。芯层为 NiO，直径大约为(42.024±4.405) nm；中间层为 $ZnTiO_3$，厚度大约为(55.385±7.681) nm；壳层为 TiO_2，厚度大约为(70.747±7.373) nm。

关键词： $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$；同轴三层纳米电缆；静电纺丝技术；形成机制
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Synthesis and formation mechanism of $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ coaxial trilayered nanocables by electrospinning

SONG Chao, DONG Xiangting*, WANG Jinxian, LIU Guixia
(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022 China)

Abstract: [$Ni(CH_3COO)_2$+PVP]-[$Zn(CH_3COO)_2$+PVP]-[$Ti(OC_4H_9)_4$+CH_3COOH+PVP] composite cables had been fabricated through modified electrospinning equipment. $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ coaxial trilayered nanocables were obtained by the calcination of the relevant composite cables at 600 ℃. The samples were characterized by use of thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). Formation mechanism of $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ coaxial trilayered nanocables was preliminarily proposed. The results show that the samples are $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ coaxial trilayered nanocables. The core layer is NiO, and its diameter is about (42.024±4.405) nm. The middle layer is $ZnTiO_3$, and its thickness is about (55.385±7.681) nm. The outer layer is TiO_2, the thickness is about (70.747±7.373) nm.

Keywords: $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$; coaxial trilayered nanocables; electrospinning; formation mechanism

近年来，准一维纳米结构材料如纳米线、纳米带、纳米管及纳米电缆由于其独特的物理和化学性能在生物医学传感器、光电子器件、场效应晶体管、场发射器件等领域存在潜在的应用[1]。同轴纳米电缆(Coaxial nanocable)由于其独特的性能、丰富的科学内涵以及广阔的应用前景近年来引起了人们的高度关注。同轴纳米电缆的研究起步于20世纪90年代中期，到目前为止，人们采用不同的合成方法，不同种类的物质已成功制备出了上百种同轴纳米电缆，如：$CdS-TiO_2$[2]、Ag-Polypyrrole[3]、CdS-PANI[4]、SiC-C[5]等。在过去十多年中，人们在原有制备准一维纳米材料的基础上开发出许

收到初稿日期： 2011-01-04；**收到修改稿日期：** 2011-04-08；**网络出版时间：** 2011-09-01 10:04:52
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110901.1004.015.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110901.1004.015
基金项目： 国家自然科学基金项目(50942020)；吉林省科技发展计划重大项目(20070402，20060504)；教育部科学技术研究重点项目(207026)；长春市科学计划项目(2007045)；吉林省教育厅“十一五”可约激活素研究项目(2007045，2005109)
通讯作者： 董相廷，博士，教授，博士生导师. 从事纳米材料的研究 E-mail：dongxiangting888@yahoo.com.cn

多制备同轴纳米电缆的方法，如：水热法、溶胶-凝胶法、基于纳米线法、气相生长法、模板法等[6]。

静电纺丝技术是一种制备超细纤维的重要方法。最早，Formhals[7]介绍了利用静电斥力获得聚合物纤丝的技术，认为它是一种简便低耗的纳米纤维制备技术。施加几千至几万伏的高压电场使聚合物溶液或熔体带电，聚合物液滴可避免表面张力形成喷射细流和细流本身携带同种电荷相互排斥，在电场作用下向负极移动的过程中，溶剂蒸发后，最终以无纺布的形式落在接收装置上[8]。近年来，随着纳米科技的发展，这一技术又重新得到人们的广泛关注。刘玲等利用静电纺丝技术制备了实心的有机纳米线[9]以及复合纳米纤维[10]。邵长路等[11]通过静电纺丝技术制备了表面光滑的纯相的 NiO 纳米纤维。董相廷等[12]利用静电纺丝技术制备了 Y_2O_3：Yb^{3+}，Er^{3+} 上转换纳米纤维，测试表明，得到的上转换纳米纤维属于体心立方晶系。张双虎等[13-14]利用静电纺丝技术制备了 TiO_2-SiO_2 复合中空纳米纤维和大量的 TiO_2-SiO_2 亚微米同轴电缆。王进贤等[15]采用同轴静电纺丝技术，制备出大量的 Y_2O_3：$Eu^{3+}-SiO_2$ 豆角状纳米电缆。Chen 等[16]采用静电纺丝技术制备了 TiO_2 -空心- TiO_2 和 PS-空心-PAN 同轴三层空心纳米电缆，但采用静电纺丝技术制备 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层实心纳米电缆结构目前鲜有报道。

由于 TiO_2 和 NiO 具有优异的光催化性、高的光电转化效率、超强的化学稳定性以及很好的生物相容性等性能，因而在光催化分解有机物、光电池电极、珠光材料、组织器官、消毒抗菌等方面获得广泛应用[17]。$ZnTiO_3$ 在高温脱硫吸附剂、烷烃脱氢催化剂、微波介电陶瓷、光致发光材料等领域有重要的应用潜力，引起了全球材料学者的广泛兴趣[18]。本文中采用静电纺丝技术制备了 $[Ni(CH_3COO)_2+PVP]$-$[Zn(CH_3COO)_2+PVP]$-$[Ti(OC_4H_9)_4+CH_3COOH+PVP]$前驱体复合电缆，将其进行热处理，获得了 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆，采用现代测试技术进行了表征，获得一些新结果。

1　实　验

1.1　试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP，平均分子量 130 万)；N,N-二甲基甲酰胺(DMF)；无水乙醇(CH_3CH_2OH)；钛酸丁酯($Ti(OC_4H_9)_4$)；乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$)；乙酸镍($Ni(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$)；冰醋酸(CH_3COOH)，以上均为分析纯试剂。

采用丹东奥龙射线仪器有限公司生产的 Y-2000 型 X 射线衍射仪进行结构分析，Cu 靶 K_α 辐射，Ni 作为滤波片，工作电流为 30 mA，电压 40 kV，扫描速度为 4 °/min，步长为 0.02°；采用荷兰 PHILIP 公司生产的 XL-30 型场发射环境扫描电镜进行样品形貌与尺寸分析；采用 OXFORD ISIS-300型 X 射线能量色散谱仪进行能谱分析；采用日本 JEOL 公司生产的 TEM-2000EX 型透射电镜对样品结构进行表征；采用美国 TA 公司生产的 SDT-2960 型热分析仪进行样品的 TG-DTA 分析，空气气氛，升温速率 10 ℃/min；采用日本 SHMADZU 公司生产的 FTIR-8400S 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 分析，采用 KBr 压片法，波数范围 4000～400 cm^{-1}；采用 Ipwin32 和 Origin 软件测得纤维直径分布。

1.2　前驱体纺丝溶液的配制

芯层纺丝溶液的配制：将 2.6856 g PVP、1.8 g的 $Ni(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$ 和 20 g DMF 置于锥形瓶中，于室温下磁力搅拌 6 h，然后静置3 h，即得到均一、深绿色透明、具有一定黏度的[$Ni(CH_3COO)_2$+DMF+PVP]前驱体纺丝溶液。其中无机盐、PVP 和 DMF 的质量分数分别为 7.35%、11%和 81.65%。第二层纺丝溶液的配制：将 1.8 g $Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$、2.4 g PVP 和 16 g DMF 置于锥形瓶中，于室温下磁力搅拌 6 h，然后静置 3 h，即得到均一的、无色透明、具有一定黏度的[$Zn(CH_3COO)_2$+DMF+PVP]前驱体纺丝溶液。其中无机盐、PVP 和 DMF 的质量分数分别为 8.91%、11.88%和 79.21%。壳层纺丝溶液的配制：称取 2.0405 g PVP 置于锥形瓶中，加入 17 mL的无水乙醇和 3 mL 冰醋酸，待完全溶解后加入 5 mL 的钛酸丁酯，在室温下磁力搅拌 6 h，之后静置 3 h，即可得到均一、橙黄色透明、具有一定黏度的[$Ti(OC_4H_9)_4+CH_3CH_2OH+CH_3COOH$+PVP]前驱体溶液。其中无机盐、PVP、无水乙醇和冰醋酸质量分数分别为 20.02%、8.17%、53.78%和 18.03%。

1.3　前驱体复合电缆的制备

图 1 为同轴三层纳米电缆的静电纺丝制备装置示意图，由高压直流电源、喷头、收集屏等构成。喷头是由带有三个不同直径针头的注射器相互叠加组成的。芯层针头为截平后的 5# 不锈钢针头(外径为 0.5 mm，内径为 0.232 mm)；中间层针头为截平后的 12# 不锈钢针头(外径为 1.2 mm，内径为 0.790 mm)；壳层针头为截平后的兽用注射器针头(外径为 3.6 mm，内径为 2.0 mm)。将适量的[$Ni(CH_3COO)_2$+DMF+PVP]前驱体溶液注入到芯层管注射器中；将适量[$Zn(CH_3COO)_2$+DMF+PVP]前驱体溶液注入到中间层管注射器中；将适量的[$Ti(OC_4H_9)_4+CH_3CH_2OH+CH_3COOH$+PVP]前驱体溶液注入到壳层管注射器中，调节三个喷嘴的间隙以保证芯、中、壳三层溶液自然、顺利地流出。采用竖喷方式，针头与水平面垂直，调节直流电压为 18 kV，固化距离 14～17 cm，在室温 22 ℃，相对湿度为 40%时进行静电纺丝。随着溶剂的挥发，在作为负极的铁丝网上就可以收集到[$Ni(CH_3COO)_2$+PVP]-[$Zn(CH_3COO)_2$+PVP]-[$Ti(OC_4H_9)_4+CH_3COOH$+PVP]前驱体复合电缆。

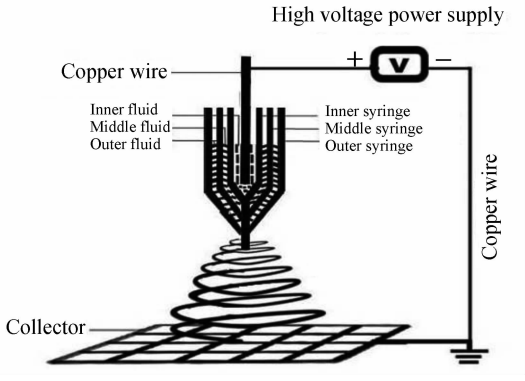

图 1　制备 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆的静电纺丝装置示意图

Fig. 1　Schematic diagrams of electrospinning setup for preparation of $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ coaxial trilayered nanocables

1.4　$NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆的制备

将上述得到的前驱体复合电缆样品放到程序升温炉中，升温速率为 1 ℃/min，于 600 ℃焙烧 8 h，然后以 1 ℃/min 的速率降至 200 ℃后自然冷却至室温，即得到 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆。

2　结果与讨论

2.1　TG-DTA 分析

图 2 为前驱体复合电缆的热重-差热曲线。前驱体复合电缆 40 ℃下开始加热，TG 曲线表明，整个失重过程主要分为四个阶段。第一阶段为 40～

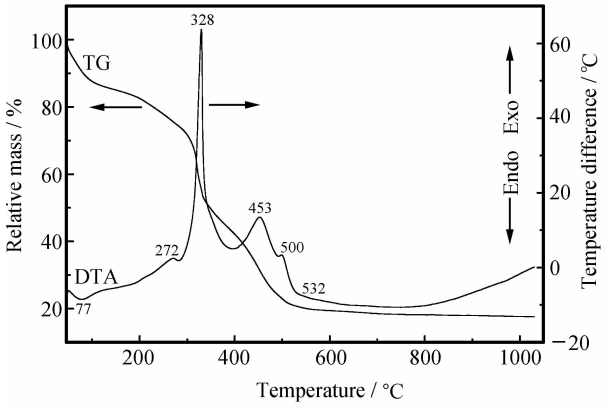

图 2　前驱体复合电缆的热重-差热曲线

Fig. 2　TG-DTA curves of precursor composite cables

100 ℃，在 DTA 曲线的 77 ℃处存在一个小的吸热峰，对应的 TG 曲线上有一个失重台阶，质量损失为 13%，这是前驱体复合电缆表面吸附的水分和电缆内所残留的溶剂挥发造成的；第二阶段为 100～330 ℃，在 DTA 曲线的 272 ℃和 328 ℃处有两个明显的放热峰，对应的 TG 曲线上有一个较大的失重台阶，质量损失为 32%，这是 PVP 侧链分解与钛酸丁酯和冰醋酸分解造成的；第三阶段为 330～530 ℃，在 DTA 曲线上的 453 ℃和 500 ℃处存在两个很强的放热峰，对应的 TG 曲线上有一个较大的失重台阶，在此温度范围内的失重率为 35%，这是由 PVP 主链分解和乙酸盐分解[19]所致；第四个阶段为 530～600 ℃，在 DTA 曲线上的 532 ℃处存在一个小的吸热峰，对应的 TG 曲线上有一个失重台阶，在此温度范围内的失重率为 2%，这是由于无机盐进一步氧化分解所致。由图可见，高于 600 ℃时 TG 曲线趋于平稳，无质量变化，整个过程总失重率为 82%。

2.2　XRD 分析

图 3 为前驱体复合电缆及 600 ℃焙烧 8 h 的样品的 X 射线衍射分析。从图 3 谱线 a 可见，在 $2\theta=22.5°$附近出现很宽的衍射峰，主要是前驱体复合电缆中 PVP 的衍射峰[20]。当焙烧温度为 600 ℃时(图 3 谱线 b)，PVP 的衍射峰消失，TiO_2 的(101)、

(200)、(211)、(111)和(301)等晶面的几个主要衍射峰形成[21]，其部分衍射峰与 TiO_2 的标准卡片 PDF 21－1272 吻合，属于四方晶系的锐钛矿型 TiO_2，空间群为 $I4_1/amd$，另一部分与 TiO_2 的标准卡片 PDF 21－1276 吻合，属于金红石型 TiO_2，空间群为 $P4_2/mnm$，说明此温度时生成的 TiO_2 为混晶结构。此时 $ZnTiO_3$ 的特征衍射峰(012)、(220)、(024)、(018)和(119)形成，其 d 值和相对强度与 $ZnTiO_3$ 的标准卡片 PDF 26－1500 和 PDF 39－0190 所列 d 值和相对强度吻合，属于 $ZnTiO_3$ 的六方晶相和立方晶相的混晶结构。从图 3 谱线 b 可见，NiO 的特征衍射峰(111)、(200)和(220)已形成，其 d 值和相对强度与 NiO 的标准卡片 PDF 65－5745 所列 d 值和相对强度吻合，属于立方晶系，空间群为 Fd－3 m，且无杂质峰出现，说明此时已经形成了 NiO、$ZnTiO_3$ 和 TiO_2。

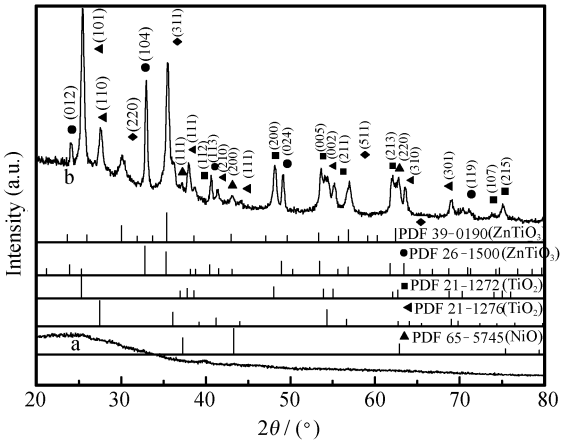

图 3　前驱体复合电缆(a)及其在 600 ℃烧结 8 h 样品(b)的 X 射线衍射分析图

Fig. 3　XRD patterns of the precursor composite cables (a) and sample calcined at 600 ℃ for 8 h (b)

2.3　FTIR 分析

图 4 为前驱体复合电缆和 600 ℃焙烧后样品的红外光谱图。从图 4 谱线 a 可见，在 3438 cm^{-1} 处宽的吸收谱带为样品中有机物和吸附水中的 O—H 伸缩振动峰[22]。在 2950、1669、1430、1290、1022 cm^{-1} 处的吸收峰为 PVP 中 C＝H、C＝O、C＝N、C＝C、C＝H 键的振动吸收[23-24]。当600 ℃焙烧后，从图 4 谱线 b 可见，在 3512、2930、1625 cm^{-1} 附近的吸收峰为样品吸收空气中的水分和 CO_2 所致；在 433 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Ni—O 键的伸缩振动吸收峰[25]和 $ZnTiO_3$ 中的 Ti—O 伸缩振动[26]；在 571 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 TiO_2 中的 Ti—O—Ti 的特征振动峰，与 XRD 分析结果一致。

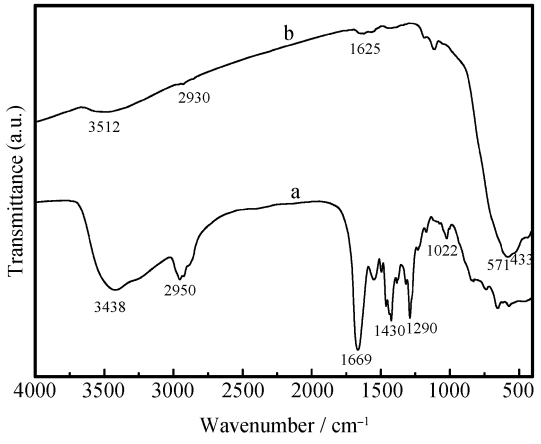

图 4　前驱体复合电缆(a)及其在 600 ℃烧结 8 h 样品(b)的红外光谱图

Fig. 41　FTIR spectra of the precursor composite cables (a) and sample calcined at 600 ℃ for 8 h (b)

2.4　SEM 分析

图 5 为前驱体复合电缆及其在 600 ℃焙烧 8 h 样品的扫描电镜照片。由图 5(a)可见，前驱体复合电缆的表面光滑，当焙烧温度达到 600 ℃时(如图 5(b)所示)，可以明显地看出电缆直径减小，并且直

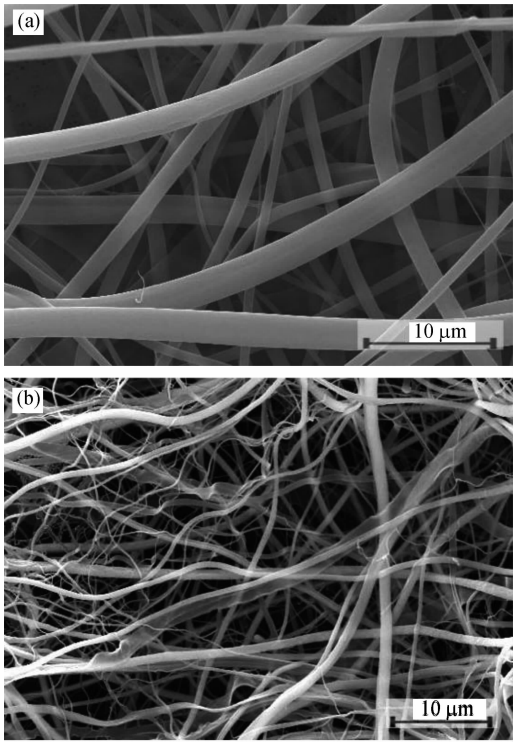

图 5　前驱体复合电缆(a)及其在 600 ℃烧结 8 h 样品(b)的扫描电镜照片

Fig. 5　SEM images of the precursor composite cables (a) and sample calcined at 600 ℃ for 8 h (b)

径趋于均匀化，分布较为集中。

用 Shapiro-Wilk 方法对样品直径进行正态分布检验。通过 Ipwin32 和 Origin 软件，对随机选取的上百根纤维的测试结果显示，在 95% 的置信度下，纤维直径分布属于正态分布，如图 6 所示。前驱体复合电缆直径主要分布在（1.432 ± 0.5334）μm范围内（如图 6(a)所示）。经过 600 ℃ 焙烧后（如图 6(b)所示），电缆明显变细，直径主要分布在（358.5117 ± 83.59）nm 范围内，少部分直径更细一些，达到 150 nm，峰值直径为 350 nm。

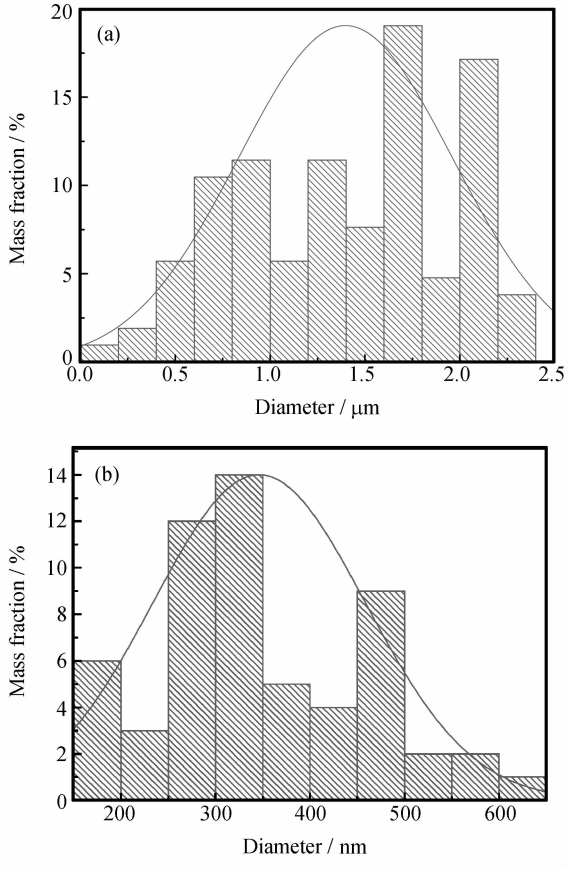

图 6　前驱体复合电缆(a)及其在 600 ℃烧结 8 h 样品(b)的直径分布直方图

Fig. 6　Diameter distribution histograms of the precursor composite cables (a) and sample calcined at 600 ℃ for 8 h (b)

为了进一步确定生成的同轴三层纳米电缆的组分，对 600 ℃ 焙烧后的样品进行了能量色散谱分析，如图 7 所示。可以看到 O、Ni、Zn 和 Ti 元素的峰（Au 峰来源于样品表面镀的导电层），这表明制备的同轴三层纳米电缆由 O、Ni、Zn 和 Ti 元素组成。由能量色散谱分析可知，Ni、Zn 和 Ti 的元素质量比为 1.39∶5.02∶18.07。

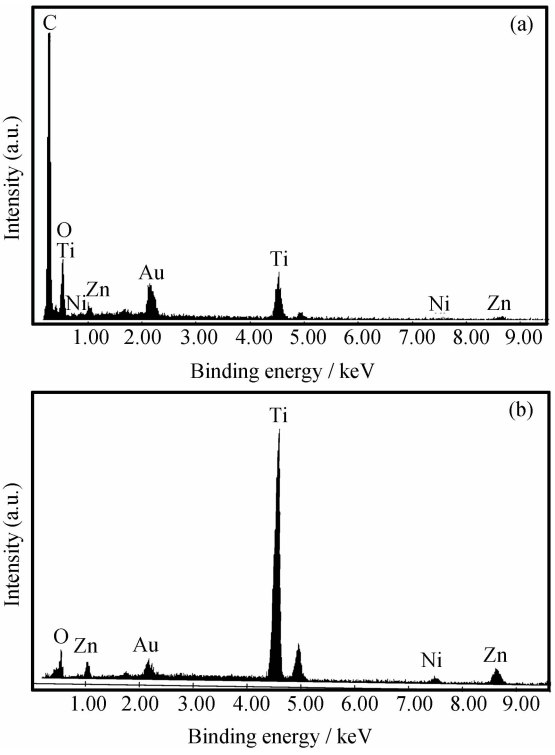

图 7　前驱体复合电缆(a)及其在 600 ℃烧结 8 h 样品(b)的能量色散谱分析图

Fig. 7　EDS images of the precursor composite cables (a) and sample calcined at 600 ℃ for 8 h (b)

2.5　TEM 分析

图 8 为前驱体复合电缆于 600 ℃焙烧 8 h 后样品的透射电镜照片和电子衍射照片。由图 8(a)可见，样品焙烧后呈现明显的芯-中-壳 NiO - $ZnTiO_3$ - TiO_2 同轴三层纳米电缆结构。纳米电缆的芯层为 NiO，直径大约为（42.024 ± 4.405）nm；中间层为 $ZnTiO_3$，厚度大约为（55.385 ± 7.681）nm；壳层为 TiO_2，厚度大约为（70.747 ± 7.373）nm。同轴三层纳米电缆的直径大约为 320～350 nm，结果与 SEM 分析结果一致。图 8(b)～8(d)分别为芯层、中间层和壳层的电子衍射照片，由图可见三层为不同物质，通过上述测试分析已经证明了三层物质分别为 NiO、$ZnTiO_3$ 和 TiO_2。

2.6　NiO - $ZnTiO_3$ - TiO_2 纳米电缆的形成机制

本实验中，采用静电纺丝技术来制备同轴三层 NiO - $ZnTiO_3$ - TiO_2 纳米电缆主要经过以下两个阶段。第一阶段：前驱体复合电缆的制备。由于三层纺丝溶液的黏度和流速不同（形成同轴三层结构的关键因素），在高压电场力的作用下，芯层、中间层和壳层流体被高频拉伸形成复合泰勒锥（Compound Taylor cone），如图 9 所示，经高频拉伸、弯

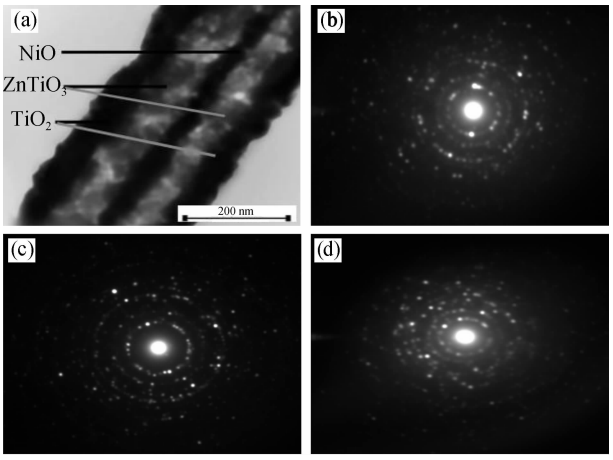

图 8　600 ℃烧结的样品的透射电镜照片(a)及其芯层(b)、中间层(c)和壳层(d)电子衍射图

Fig. 8　TEM image of sample calcined at 600 ℃ (a) and ED images of the core layer (b), middle layer (c) and outer layer (d) of the coaxial trilayered nanocable

图 9　$NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆的形成机制示意图

Fig. 9　Illustrative diagram of formation mechanism of $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ coaxial trilayered nanocables

曲甩动变形并固化后，形成了前驱体复合电缆。第二阶段：同轴三层纳米电缆的制备。将第一阶段制备的芯层为($Ni(CH_3COO)_2$ + PVP)，中间层为($Zn(CH_3COO)_2$ + PVP)，壳层为($Ti(OC_4H_9)_4$ + CH_3COOH + PVP)的前驱体复合电缆放入控温炉内进行烧结时，芯层经过 PVP 的氧化分解以及 $Ni(CH_3COO)_2$ 分解形成了 NiO，中间层经过 PVP 的氧化分解以及 $Zn(CH_3COO)_2$ 分解形成了 ZnO，壳层则主要发生 PVP 的氧化分解以及钛酸丁酯与冰醋酸的分解，无定型的 TiO_2 经过相变转化成晶态的 TiO_2。随着温度慢慢升高到 600 ℃时，中间层的 ZnO 和部分壳层的 TiO_2 发生化学反应生成了新的物质 $ZnTiO_3$，其反应方程式为：$ZnO + TiO_2 \rightarrow ZnTiO_3$。由于各层的 PVP 起到了导向模板及支架作用，从而使得芯层、中间层和壳层能保持很好的同轴三层结构。最后随着有机物、无机盐的的彻底氧化分解并挥发以及晶相的形成，最终形成了界面坚固的 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆结构。

3　结　论

通过改进静电纺丝技术，采用同轴三喷嘴实验装置代替传统的单喷嘴实验装置进行静电纺丝，制备出了[$Ni(CH_3COO)_2$ + PVP]-[$Zn(CH_3COO)_2$ + PVP]-[$Ti(OC_4H_9)_4$ + CH_3COOH + PVP]前驱体复合电缆。

(1) 在 600 ℃下焙烧前驱体复合电缆 8 h，获得了 $NiO-ZnTiO_3-TiO_2$ 同轴三层纳米电缆，并对其形成机制进行了研究。

(2) XRD、FTIR 分析结果表明，在 600 ℃焙烧条件下，制备的同轴三层纳米电缆由 NiO、$ZnTiO_3$ 和 TiO_2 三种物质组成。

(3) SEM、TEM 分析结果表明，同轴三层纳米电缆的直径分布较为集中，主要在 320～350 nm 范围内。

参考文献：

[1] Lao C S, Liu J, Gao P X, et al. ZnO nanobelt/nanowire schottky diodes formed by dielectrophoresis alignment across Au electrodes [J]. Nano Letters, 2006, 6(2): 263-266.

[2] Hsu Mingchi, Leu Ingchi, Sun Yuming, et al. Fabrication of $CdS-TiO_2$ coaxial composite nanocables arrays by liquid-phase deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 285(4): 642-648.

[3] Chen Aihua, Xie Huxiao, Wang Haiqiao, et al. Fabrication of Ag/polypyrrole coaxial nanocables through common ions adsorption effect [J]. Synthetic Metals, 2006, 156(2-4): 346-350.

[4] Xi Yanyan, Zhou Jianzhang, Guo Honghui, et al. Enhanced photoluminescence in core - sheath CdS - PANI coaxial nanocables: A charge transfer mechanism [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 412(1-3): 60-64.

[5] Lee Kihong, Seo Wonseon, Lee Youngho, et al. Growth of SiC - C nanocables on SiO_2 films derived by gaseous composition control using Ti [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 281(2-4): 556-562.

[6] 张双虎，徐淑芝，董相廷，等. 同轴纳米电缆的最新研究进展[J]. 稀有金属材料与工程，2008，37(6)：1117-1123.
Zhang Shuanghu, Xu Shuzhi, Dong Xiangting, et al. Preparation and characterization of TiO_2 - SiO_2 caxial nanocables via an electrospinning technique [J]. Rare Metal Mater and Eng, 2008, 37(6): 1117-1123.

[7] Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads: 1975504 [P]. US Patent, 1934-10-02.

[8] 杜建时，杨清彪，王永芝，等. 静电纺丝法制备 PVP 螺旋纤维及其机理研究 [J]. 高等学校化学学报，2006，27(6)：1178-1181.
Du Jianshi, Yang Qingbiao, Wang Yongzhi, et al. Preparation of PVP helical fibres by electrospinning and study on the mechanism of helix formation [J]. Chemical Journal of

Chinese Universities, 2006, 27(6): 1178-1181.

[9] 刘　玲，黄争鸣，董国华，等. 层间环氧纳米纤维薄膜对层合板力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2006，23(3)：15-19.
Liu Ling, Huang Zhengming, Dong Guohua, et al. Effects of interfacial epoxy nanofibrous films on the mechanical property of composite laminates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 15-19.

[10] 刘　玲，黄争鸣，董国华，等. 含环氧-SiC复合微/纳米纤维的层合板制备及其力学性能 [J]. 复合材料学报，2006，23(3)：20-24.
Liu Ling, Huang Zhengming, Dong Guohua, et al. Fabrication and mechanical properties of composite laminates with epoxy-SiC compound ultrafine fiber interfaces [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 20-24.

[11] 邵长路，关宏宇，温尚彬，等. 静电纺丝法制备NiO纳米纤维及其表征 [J]. 高等学校化学学报，2004，25(6)：1013-1015.
Shao Changlu, Guan Hongyu, Wen Shangbin, et al. Preparation and characterization of NiO nanofibers via an electrospinning technique [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(6): 1013-1015.

[12] 董相廷，刘　莉，王进贤，等. 静电纺丝技术制备 Y_2O_3：Yb^{3+}，Er^{3+}上转换纳米纤维及其表征 [J]. 高等学校化学学报，2010，31(1)：20-25.
Dong Xiangting, Liu Li, Wang Jinxian, et al. Fabrication and characterization of Y_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+} upconversion nanofibers by electrospinning [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31(1): 20-25.

[13] 张双虎，董相廷，徐淑芝，等. 静电纺丝技术制备 TiO_2/SiO_2 复合中空纳米纤维与表征 [J]. 复合材料学报，2008，25(3)：138-143.
Zhang Shuanghu, Dong Xiangting, Xu Shuzhi, et al. Preparation and characterization of TiO_2/SiO_2 composite hollow nanofibres via an electrospinning technique [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 138-143.

[14] 张双虎，董相廷，徐淑芝，等. 静电纺丝技术制备 TiO_2-SiO_2 亚微米同轴电缆与表征 [J]. 化学学报，2007，65(23)：2675-2679.
Zhang Shuanghu, Dong Xiangting, Xu Shuzhi, et al. Preparation and characterization of TiO_2-SiO_2 submicron-scaled coaxial cables via a static electricity spinning technique [J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(23): 2675-2679.

[15] 王进贤，张　贺，董相廷，等. 同轴静电纺丝技术制备 Y_2O_3：$Eu^{3+}-SiO_2$ 豆角状纳米电缆与表征 [J]. 化学学报，2010，68(6)：501-507.
Wang Jinxian, Zhang He, Dong Xiangting, et al. Preparation of Y_2O_3:$Eu^{3+}-SiO_2$ yard-long-bean-structured nanocables by coaxial electrospinning and their characterization [J]. Acta Chimica Sinica, 2010, 68(6): 501-507.

[16] Chen Hongyan, Wang Nu, Di Jiancheng, et al. Nanowire-in-microtube structured core/shell fibers via multifluidic coaxial electrospinning [J]. Langmuir, 2010, 26(13): 11291-11296.

[17] Karvinen Saila M. The effects of trace element doping on the optical properties and photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(5): 1035-1043.

[18] 李　哲，张　萍，赵子琪，等. 沉淀法制备纯立方相偏钛酸锌纳米粉及表征 [J]. 稀有金属材料与工程，2008，37(S1)：303-306.
Li Zhe, Zhang Ping, Zhao Ziqi, et al. Preparation and characterization of cubic zinc metatitanate nano-powders via the precipitation process [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(S1): 303-306.

[19] Zhao Bin, Xiao Kangke, Bao Jianhua, et al. Synthesis of flower-like NiO and effects of morphology on its catalytic properties [J]. Journal of Chemical Physics C, 2009, 113(32): 14440-14447.

[20] Chen Jiun-Yu, Chen Hung-Cheng, Lin Jiun-Nan, et al. Effects of polymer media on electrospun mesoporous titania nanofibers [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107(2/3): 480-487.

[21] Zheng Maoping, Gu Mingyuan, Jin Yanping, et al. Effects of PVP on structure of TiO_2 prepared by the sol-gel process [J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 87(2): 197-201.

[22] Remant Bahadur K C, Kim Chul Ki, Khil Myung Seob, et al. Synthesis of hydroxyapatite crystals using titanium oxide electrospun nanofibers [J]. Materials Science and Engineering C, 2008, 28(1): 70-74.

[23] Ding B, Kim H, Kim C, et al. Morphology and crystalline phase study of electrospun TiO_2-SiO_2 nanofibers [J]. Nanotechnology, 2003, 14(5): 532-537.

[24] Baraton M I, Merhari L, Wang J Z, et al. Investigation of the TiO_2/PPV nanocomposite for gas sensing applications [J]. Nanotechnology, 1998, 9(4): 356-359.

[25] Li Jianfen, Xiao Bo, Du Lijuan, et al. Preparation of nanocrystalline NiO and process analysis [J]. Journal of Synthesis Crystal, 2007, 36(5): 1045-1051.

[26] Osamu Yamaguchi, Msami Morimi, Hidenao Kawabata, et al. Formation and transformation of $ZnTiO_3$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70(5): 97-98.