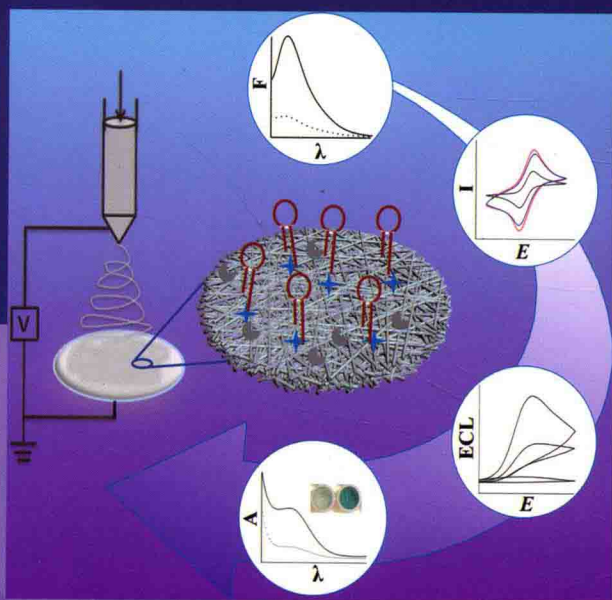


静电纺丝

ELECTROSPUN
SENSING
INTERFACES

传感界面

• 周翠松 等著



化学工业出版社

静电纺丝 / ELECTROSPUN SENSING INTERFACES 传感界面

· 周翠松 等著



化学工业出版社

· 北京 ·

静电纺丝传感界面是化学传感技术与静电纺丝微纳米纤维材料交叉渗透而形成的一个新研究领域。《静电纺丝传感界面》是在综合国内外相关文献的基础上，结合作者的研究工作撰写而成。全书围绕静电纺丝传感界面的构建及应用进行了详细介绍，内容涉及静电纺丝技术的基本原理、化学传感界面的制备、表面功能化修饰技术，电化学、光化学等多种信号放大策略，以及在化学传感领域的应用研究。

《静电纺丝传感界面》可供从事化学传感技术、纳米材料研究的科研人员阅读参考，也可作为高等学校和科研院所分析科学、环境化学、食品安全、检验检疫、生命科学等专业的大学本科高年级学生和研究生的教学参考书，还可供相关科技人员和管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

静电纺丝传感界面/周翠松等著. —北京: 化学工业出版社, 2017. 5

ISBN 978-7-122-29317-6

I. ①静… II. ①周… III. ①静电-纺丝-化学传感器-界面 IV. ①TQ340.64②TP212.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 055670 号

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 丁建华

责任校对: 边涛

装帧设计: 韩飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 267 千字 2017 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 69.00 元

版权所有 违者必究

序

人类的创新源泉最初是、也一直是源于向自然学习。正如传感器可以比作耳朵、眼睛和指头来检测声、光和热等感觉，人们不断尝试模拟自然感官的功能，发展各种传感技术，并逐渐应用到公共安全、药物分析、疾病诊断、食品以及环境监测等各个领域。传感界面的构建是传感技术的核心部分，随着纳米技术的发展，具有微纳结构的静电纺丝传感界面因其独特优势成为传感技术的一个新的发展方向。近年来，静电纺丝研究领域发展迅速，从静电纺丝的制备，到其纤维结构的精细调控和功能性化，再到静电纺丝传感器的应用，其发展已成为化学传感与检测的前沿领域，但目前尚未有一本专著全面介绍静电纺丝作为传感界面的研究进展。

《静电纺丝传感界面》系统地总结了作者多年来在静电纺丝传感界面研究中的创新性研究成果，并汇集了国内外相关领域的前沿研究进展，以丰富的内容、简洁的语言和精美的插图阐述了静电纺丝传感界面的基本原理，详细讨论了静电纺丝结构精细调控、表面功能化修饰、多种检测信号放大策略及其在环境监测和临床检测的应用等方面的应用前景。

静电纺丝传感界面的研究对于研制化学和生物传感器具有重要的意义，特别是在便携式传感、植入式生物传感、超灵敏超快速传感等前沿领域将发挥重要作用。本书为读者提供了最新的静电纺丝传感界面相关化学、材料、生物和医学知识，有利于读者开阔思路。它的出版将对我国传感技术的发展做出有益贡献。

中国科学院院士
发展中国家科学院院士



2017年2月17日

前 言

如何在复杂体系中获取准确的化学信息，一直是一项富有挑战性的研究课题。传感界面的构建是传感技术研究的核心部分，是决定传感器响应速度、灵敏度、选择性、可重复性和稳定性等主要性能的关键。21世纪以来，纳米材料作为材料科学的新兴领域，已成为众多学科交叉研究的热点之一，科研工作者也把具有高比表面积的纳米材料引入传感界面材料的设计当中，以期提高传感器的性能。静电纺丝膜不仅具有三维立体结构、比表面积大、孔隙率高和直径可调等优势，而且还可以通过调控纺丝的精细结构、表面改性和修饰等方法实现其功能化，在生物医用材料、药物传送、光电器件以及传感器界面材料等方面有着广泛的应用前景。特别是作为传感界面材料，微纳米尺度的静电纺丝具有用量少、灵敏度高、可反复多次使用等优点备受关注。近年来，我们研究小组致力于静电纺丝传感界面的基础研究，围绕纺丝表界面功能化、识别分子固载化，以及电荷迁移、光电催化性能等方面，研究并构建了多种高灵敏生物传感器。研究表明，通过调控纺丝精细结构，发展表界面功能化修饰技术，改善功能化静电纺丝与生物大分子、小分子间的相互作用等几个方面的基础研究，可以有效提高静电纺丝的光、电响应效率和速率，实现选择性的增强和检测信号的有效放大，构建超灵敏、快速检测的传感器，研究成果在光电器件、疾病诊断、新药研发等领域有着重要的理论价值及广泛的应用前景。静电纺丝因其独特的优势成为了最具潜力的传感技术，但目前尚未有一本专著全面系统地介绍静电纺丝作为传感界面的研究进展，应化学工业出版社邀请，我们撰写了《静电纺丝传感界面》一书。

本书内容共分为三个板块。第一板块为基础部分，即第1章，包括传感界面材料概述、静电纺丝传感界面材料的原理及最新的应用。第二板块为技术部分，从本书第2~4章，包括静电纺丝技术、静电纺丝传感界面的表征和功能化静电纺丝。第三板块为传感界面的构建及应用部分，包括第5~9章，以检测信号为主线，细分为静电纺丝荧光传感界面、静电纺丝电化学传感界面、静电纺丝

电致化学发光传感界面和静电纺丝比色传感界面。

本书的主要特点是把具有高比表面积的微纳米尺度静电纺丝引入传感界面材料的设计和应用当中,围绕静电纺丝传感界面,按照静电纺丝制备、表界面功能化、化学与生物传感应用为主线,介绍了笔者研究小组近几年在发展光化学、电化学、电致化学发光以及可视化等信号放大策略的研究进展和应用成果。

沿着静电纺丝传感界面的研制—信号放大策略—高选择性灵敏检测的实现及其应用这一主线,其特点如下:

(1) 突出一个“新”字。本书在系统综述近五年来国内外有关静电纺丝传感界面文献资料的基础上,结合笔者课题组的近期研究工作积累编写而成。以丰富的内容、简洁的语言和精美的插图阐述、反映该领域最新的研究成果和现状。

(2) 本书编写时力图体现经典性、系统性和概括性,形象讲述其基本概念的产生和发展过程。辅以主要文献及出处,让读者在阅读本书的同时能进一步查阅,引导读者思考。

(3) 在文字叙述上,力求严谨、自然和通俗,从浅显的例子或实践入手,深入浅出地介绍抽象的概念、原理,尽力做到图文并茂。

本书得到了国家自然科学基金(NSFC21475091)、四川省科技厅支撑计划(2015GZ0301)、四川大学优秀青年基金和四川大学研究生培养基金的资助。四川大学郭勇教授和周翠松副教授共同完成了本书第1章的撰写。第2~9章由周翠松撰写。感谢中科院化学研究所方晓红教授、湖南大学张晓兵教授、中科院长春应用化学研究所牛利教授、西北师范大学卢小泉教授、四川大学肖丹教授、吕弋教授、侯贤灯教授以及丁小东副研究员在本书撰写过程中的积极讨论和宝贵建议。感谢牛菁菁、黄玉琴、李晓玲和尹翠云四位研究生为本书的资料收集与整理所做的大量工作。本书还参考了国内外同行的教材、专著和论文等文献资料。作者在此一并表示诚挚的谢意。

由于笔者学识水平和经验有限,不足之处在所难免,敬请各位专家和读者批评指正。

周翠松

2016年12月31日

目 录

第 1 章 静电纺丝传感界面材料 1

1.1 化学传感技术与传感界面纳米材料	1
1.1.1 化学传感技术	1
1.1.2 传感界面纳米材料	4
1.2 (准)一维纳米传感界面材料	6
1.2.1 纳米纤维	6
1.2.2 静电纺丝	6
1.3 静电纺丝在传感技术领域的应用	8
1.3.1 静电纺丝传感界面用于检测小分子化合物	9
1.3.2 静电纺丝传感界面用于检测生物分子	17
1.3.3 静电纺丝传感界面在其他方面的应用	19
参考文献	22

第 2 章 静电纺丝技术 28

2.1 静电纺丝的基本原理	29
2.2 静电纺丝的影响因素	30
2.2.1 聚合物溶液性质	30
2.2.2 过程参数	36
2.2.3 环境参数	39
2.3 静电纺丝的种类	40
2.3.1 有机静电纺丝	40
2.3.2 无机/有机静电纺丝	42
2.3.3 无机纳米纺丝	45
2.4 静电纺丝的结构	46

2.4.1 单根静电纺丝结构	46
2.4.2 集合体静电纺丝结构	48
参考文献	50

第3章 静电纺丝传感界面的表征

54

3.1 形貌观察	54
3.1.1 扫描电子显微镜	54
3.1.2 透射电子显微镜	57
3.1.3 原子力显微镜	59
3.1.4 荧光显微镜	60
3.2 结构测定	62
3.2.1 BET 氮吸附法测量比表面积及孔径分布	62
3.2.2 X 射线衍射分析	63
3.2.3 拉曼光谱	65
3.3 化学组成分析	67
3.3.1 红外吸收光谱	67
3.3.2 X 射线光电子能谱	68
3.3.3 能量色散 X 射线光谱	71
3.4 其他表征技术	72
3.4.1 热学测试技术	72
3.4.2 电学测试技术	74
3.4.3 力学测试技术	74
3.4.4 磁学测试技术	75
参考文献	76

第4章 功能化静电纺丝

79

4.1 层层自组装修饰技术	79
4.2 等离子体修饰技术	81
4.3 表面化学修饰技术	84
4.3.1 表面化学固化技术	84
4.3.2 湿化学表面处理技术	85
4.4 原位聚合修饰技术	86
4.5 表面接枝修饰技术	88
4.6 溶胶-凝胶修饰技术	91

4.7	化学气相沉积修饰技术	93
4.8	液相沉积修饰技术	94
4.9	点击化学修饰技术	95
4.10	其他修饰技术	96
4.10.1	溅射镀膜修饰技术	96
4.10.2	偶联剂修饰技术	97
	参考文献	99

第5章 静电纺丝荧光传感界面 103

5.1	荧光分析基本原理	103
5.2	静电纺丝荧光传感界面	104
5.2.1	静电纺丝荧光传感界面的研究进展	104
5.2.2	静电纺丝荧光传感界面制备方法	111
5.3	静电纺丝荧光传感界面的构建和实例	116
5.3.1	葡萄糖静电纺丝荧光传感界面	116
5.3.2	氧静电纺丝荧光传感界面	121
5.3.3	结论	126
	参考文献	126

第6章 静电纺丝电化学传感界面 129

6.1	电化学传感界面的基本原理	129
6.2	静电纺丝电化学传感界面	131
6.2.1	静电纺丝电化学传感界面的研究进展	131
6.2.2	静电纺丝电化学传感界面的构建	133
6.3	静电纺丝电化学传感界面的应用	142
6.3.1	基于聚苯胺微管的电化学传感界面	142
6.3.2	基于酶功能化聚苯胺微管的电化学传感界面	147
6.3.3	结论	153
	参考文献	154

第7章 静电纺丝电致化学发光传感界面 157

7.1	电致化学发光原理	157
7.2	静电纺丝电致化学发光传感界面的构建	159

7.2.1	Ru(bpy) ₃ ²⁺ 体系的静电纺丝传感界面研究 进展	160
7.2.2	纳米粒子静电纺丝传感界面的研究	162
7.3	静电纺丝电致化学发光传感界面的应用	162
7.3.1	Ru(bpy) ₃ ²⁺ /Nafion 静电纺丝电致化学发光传感 界面	163
7.3.2	Ru(bpy) ₃ ²⁺ /c-MWCNTs/IL/PAN 复合静电纺丝 电致化学发光传感界面	166
7.3.3	聚苯乙烯纺丝上纳米粒子自组装及其电致化学发 光传感界面	175
7.3.4	结论	182
	参考文献	182

第 8 章 静电纺丝比色传感界面

185

8.1	比色传感器的原理	185
8.2	静电纺丝比色传感界面	186
8.2.1	静电纺丝比色传感界面的研究进展	186
8.2.2	有机化合物显色体系	186
8.2.3	过氧化物酶及其模拟酶显色体系	190
8.2.4	表面等离子体共振显色体系	195
8.3	静电纺丝比色传感界面构建和应用实例	197
8.3.1	HIV DNA 标志物静电纺丝比色传感界面的构建 机制	198
8.3.2	HIV DNA 标志物静电纺丝比色传感界面的影响 因素	201
8.3.3	HIV DNA 标志物静电纺丝比色传感界面的检测 性能	205
8.3.4	结论	207
	参考文献	208

第 9 章 展望

211

第 1 章

静电纺丝传感界面材料

1.1 化学传感技术与传感界面纳米材料

1.1.1 化学传感技术

化学传感是一种强有力的分析技术，可以在干扰物质存在的情况下检测目标分子，已经成为化学分析与检测的重要手段^[1]。国家标准 GB/T 7665—2005 将传感器定义为：能感受被测量并按照一定的规律转换成可用输出信号的器件或装置，通常由敏感元件和转换元件组成。R. W. Catterall 在其著作中将化学传感器定义为一种能通过某化学反应以选择性方式对特定的待分析物质产生响应，从而对分析物质进行定性和定量测定的装置。现代传感技术的进步极大地推动了化学传感器的迅速发展，在科学研究、工农业生产、环境保护、医疗卫生、安全防卫等方面得到了广泛的应用。

(1) 化学传感器的基本原理

化学传感器基本原理可以用图 1-1 表示，其结构主要由识别元件和转换元件两部分组成。识别元件也称敏感元件，是能够灵敏地感受被测变量并做出响应，输出与被测变量成确定关系的某一物理量的元件^[2,3]，是各类化学传感器装置的关键部件。识别元件具备的选择性让传感器对某种或者某类分析物质产生选择性响应，这样就避免了其他物质的相互干扰。生物传感器是化学传感器的子系统，其检测及测量的待分析物质可以是纯化学物质（甚至是无机物），关键不同之处在于其识别元件在性质上是生物分子（包括酶、抗体、核酸等）。转换元件又称换能器，能将识别元件输出的信息转换成可读取信号。当分子识别元件与被识别物发生相互作用时，其物理、化学参数会发生变化，如离子、电子、热、质量和光等的变化，再通过换能器将这些参数转变成与分析物特性相关的可定性或定量处理的电信号或者光信号。

因此，化学传感器的优劣取决于识别元件和转换元件之间的结合方式。通常为了获得最大的响应和最小的干扰，或便于重复使用，将识别元件以膜的形式通过适当的方式固定在换能器表面甚至两者合二为一，这就是通常所说的传感界面。

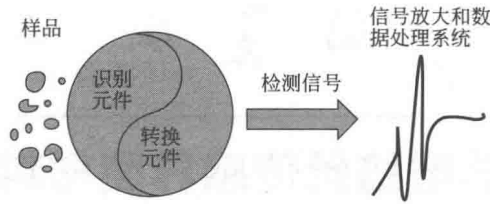


图 1-1 化学传感器基本原理示意图

(2) 化学传感器的分类

化学传感器的产生可以追溯到 1906 年。第一支用于测定氢离子浓度的玻璃 pH 电极揭开了化学传感器的序幕。随后一些新传感材料、新传感原理不断被发展和应用，相继出现了氯化锂湿度传感器、卤化银薄膜离子选择器、氧化锌可燃性气体传感器等。电信号、光信号、热信号、质量信号等迅速丰富着化学传感技术的研究内容，越来越多的化学传感器不断被发展并构成了现在的化学传感器大家族，因此出现了多种多样的分类方法，具体见表 1-1。

表 1-1 化学传感器的分类

分类原则	传感器种类
工作原理	电导型传感器、电容型传感器、电感型传感器、压电型传感器、化学发光传感器、光化学传感器、电化学传感器、生物传感器、热电偶传感器、可视化传感器、电致化学发光传感器
被测物理量	气体传感器、温度传感器、质量传感器、湿度传感器、流量传感器、速度传感器、力传感器、压力传感器、位移传感器
学科领域	①物理传感器,光传感器(如荧光光谱、拉曼光谱)、声传感器、压力传感器、温度传感器等;②化学传感器,气体传感器、离子传感器等;③生物传感器,DNA 传感器、酶传感器、免疫传感器等
输出量	模拟式传感器、数字式传感器等
能量关系	①能量转换型,热电偶传感器、压电传感器等;②能量控制型,电导型传感器、电感型传感器、电容型传感器、霍尔型传感器等

按照换能器的工作原理，目前报道最多的化学传感器主要集中在光化学传感器和电化学传感器。

光化学传感器包括荧光、化学发光、比色等。

荧光传感器是通过检测传感界面材料上的荧光信号变化的传感器，它一般是基于荧光材料与被测物发生相互作用引起荧光探针信号的增加或者减少，已经用来检测蛋白、pH、罗丹明等多种物质^[4-6]。以“fluorescence sensor”（荧光传感器）为主题词，通过 Web of Science 搜索引擎进行检索，截至 2016 年 11 月，可以检索到近五年来共发表了 20000 多篇文献。可见其在化学传感器中占据了非常重要的地位。荧光传感器具有极高的灵敏度，在痕量物质的检测中具有独特的优势。

比色法检测因其检测信号直观、不需要复杂仪器、实验成本低、易于推广

(特别是物质条件较差的贫困地区)等优势,渐渐成为一种新兴传感技术。简单说,比色法检测是将传感界面材料与被测物的相互作用信号以溶液的颜色变化呈现出来。一些与环境相关的重金属离子、疾病相关标志物,甚至对一些气体如乙醇、光气等的灵敏可视化检测已被报道^[7-14]。对“colorimetric sensor”(比色传感器)进行检索,可以检索到近五年内总共发表了5000多篇文献,发展极其迅速,具有极大的应用潜力。

电化学传感器是目前发展最成熟和应用最广的传感器之一,主要包括电流、电导、电位、场效应等化学传感器。它主要是利用在化学识别过程中电子在固相或液相与电极之间的转移来实现对电活性物质或者非电活性物质的检测。基于新材料、新方法等的各种新型修饰电极被相继报道,已经在检测葡萄糖、过氧化氢、氨基酸等方面发挥出显著优势^[15-17]。该类型的传感器在五年内发表文献数目最多,以“electrochemical sensors”(电化学传感器)为主题词,可以检索到共有28000多篇文献报道,其发展迅速、应用广泛,在传感器领域中占据了举足轻重的地位。

电致化学发光传感器兼具电化学和光化学的优势,具有灵敏度高、背景信号低、成本消耗小及操作简易等优点^[18],近年来快速发展成电化学传感器中的一股新兴分支。电致化学发光的基本原理是当施加一定电压之后,在电极表面会产生一些特殊物质,与其他组分之间经过电子转移之后形成激发态,再回到基态时伴随着光辐射现象。以“electrochemiluminescence sensor”(电致化学发光传感器)为主题词进行检索,近五年内发表的文献约一千篇。化学传感技术的进一步发展带动着电致化学发光传感器的深入探索,在一些物质的分析检测方面显示出独特的优越性,例如对乙酰胆碱、氨基酸、蛋白和核酸等物质具有良好的检测结果^[19-23]。

(3) 生物传感器及其分类

生物传感器是化学传感器的一个分支,通常应用某种生物敏感基元来检测化学物质。生物传感器作为一种新兴高科技检测手段,由于其具有结构简单、操作容易、成本低、易于小型化、携带方便、灵敏度高、选择性好、可实现快速实时监测等特点备受研究者青睐。目前已广泛用于医学检测、临床诊断、环境检测、食品分析等领域。生物传感器根据不同的生物反应可构建不同的传感器,其种类多种多样,依据生物敏感材料对生物传感器的分类如图1-2所示。

综上所述,化学传感器因具有灵敏度高、选择性好、检测范围广、准确度高、响应速度快、稳定性好等特点而受到了人们的广泛重视。已经在环境监测、食品分析、医学诊断、基因检测、生物信息分析等领域发挥着重要作用,成为了与人类生活密切相关的分析技术与手段,也成为了当代分析化学主要的发展趋势之一。由于化学物质种类繁多、性质和形态各异,化学传感器的研制一直面临着高可靠性、高灵敏度、高分辨力、低成本、强抗干扰能力等挑战。此外,微型化、

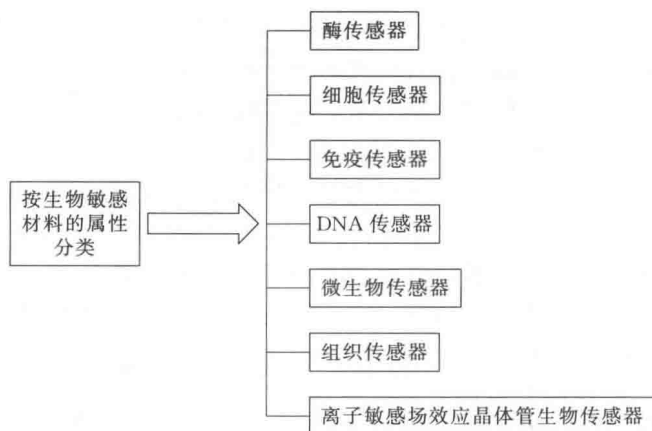


图 1-2 生物传感器分类

新传感原理、新型功能材料，甚至仿生传感器等也亟待发展。传感界面材料作为传感器最为关键的部分，对传感器的各项检测性能有着重要的影响，包括灵敏度、选择性、响应速度等，如图 1-3 所示。因此，研制新型性能优异的传感界面对传感器的发展至关重要^[24]。

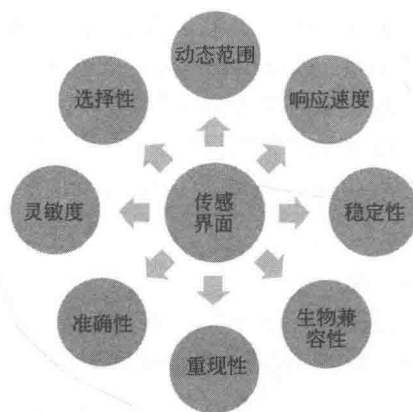


图 1-3 传感界面与传感性能

1.1.2 传感界面纳米材料

纳米材料被誉为“21 世纪最有前途的材料”^[25]，它的独特性质为分子的识别和信号转换提供了新思路，为构建化学传感界面提供了新途径。根据 IUPAC 的定义，纳米材料主要是指空间的三维尺寸中至少有一维处于纳米量级（1~100nm）的材料。当纳米材料的尺寸小于 100nm 尤其是在 10nm 以下的时候，纳米效应如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等^[26-28]使

纳米材料呈现出许多不同于其他材料的性质。







纳米材料的种类多样,若按其维数可分为以下三类,如表 1-2 所示:

① 零维(0D)纳米材料:指空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米颗粒、纳米簇等。

② 一维(1D)纳米材料:指空间有二维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管等。

③ 二维(2D)纳米材料:指三维空间中有一维是纳米尺度,如超薄膜、多层膜、超晶格等。

表 1-2 纳米材料的分类

纳米材料的维数	空间分布方向	类型	示意图		
0D	X,Y,Z	纳米粒子	纳米球		<100nm
			纳米簇		<100nm
1D	X,Y	纳米纤维群	纳米纤维		
			纳米线、纳米棒		
			纳米管		
2D	X	纳米层	薄膜和纳米板		

近年来,纳米材料以其优异的性能吸引了广大学者的关注,也越来越多地应用于传感技术中,使化学传感器的发展进入了一个新阶段。一般情况下,常规材料的比表面积有限且负载能力低^[29]。与之相比,纳米级材料组成单元尺寸较小,具有更大的比表面积,可以提供更多的活性位点。与块体材料相比,纳米级材料的电子转移速率快,催化性能强,反应活性高。另外,纳米材料和蛋白酶、DNA 等生物分子的尺寸相差不大,因此结构兼容性及生物兼容性较其他材料要好。这些特点使得纳米材料在敏感分子(酶、核酸、抗原抗体等)的固载、提高分子识别能力、加速信号转(传)导,实现信号放大等方面有着显著优势,能大幅度提高传感器的检测灵敏度、响应速度,甚至实现高通量的实时检测分析,对推动传感技术的发展具有极大的提升空间和潜力^[30]。纳米材料的组成不同、结构不同,其性能也大不相同,因此合成各种不同性质的纳米材料能极大地丰富传感器的用途。在过去的十年,已涌现了各种不同组成和形状各异的纳米材料,结合纳米材料修饰技术,将不同的纳米材料与待分析物的性质结合起来,出现了很多检测新原理、传感新策略和器件构建新方法。这些研究有效扩大了传感器的应用范围,在环境安全、分子检测、临床诊断及食品安全等诸多方面应用前景潜力巨大。

1.2 (准) 一维纳米传感界面材料

(准) 一维纳米材料是指具有线型形状和高纵横比(长度/直径)的一类材料,其径向尺寸低于100nm,长度方向上的尺寸大于径向尺寸,长径比在十几到几千或几万之间。依据形态结构不同,可以分为纳米线^[31,32]、纳米管^[31]、纳米纤维^[33,34]等。与其他纳米材料相比,(准)一维纳米材料具有大的表面积和较高的表面活性,对温度、光、湿气等环境因素比较敏感。特别地,当纳米纤维直径小于20nm时显示了优越的性能,如极大的比表面积、高孔隙率和优异的力学性能,这使它们成为超灵敏传感界面应用的最佳候选材料。当外界环境迅速变化时,会引起材料表面或界面离子价态电子输送的变化甚至光信号变化。通过检测其电学输运性能或光信号响应就能对其所处的化学环境做出检测,不仅响应速度快、灵敏度高,而且具有优良的选择性和稳定性,在构筑纳米传感器件方面具有广阔前景,有望成为纳米器件功能化和集成化的关键。

1.2.1 纳米纤维

在各种(准)一维纳米材料中,纳米纤维具有细长的几何形状、横截面积小等特点,在环境监测、食品检验和医疗诊断等方面发挥独特的优势。纳米纤维主要是指直径在纳米尺度(1~100nm)内的纤维。当纤维直径达到纳米级时,就具有极大的比表面积、极小的孔径、高的孔隙率、良好的力学性能等特性。同时,纳米纤维因其纳米尺寸效应而具有特殊的电学、磁学、光学性质^[35]。纳米纤维的制备方法主要有以下几种:拉伸法^[35]、模板合成^[36,37]、相分离^[38]、自组装和静电纺丝法^[37,39]。模板合成法可制备各种不同的纳米材料(如原纤维、聚合物、无机材料等),但却无法得到连续的纳米长纤维。自组装法通过分子间作用力将不同分子自发组装成预想的结构,但是这种方法制备过程复杂且耗时较长。相分离法是将两种不同成分的聚合物纺成复合纤维,但该方法制备纳米纤维也需要相当长的时间。拉伸法可以制得很长的纳米纤维长丝,但能用于拉伸的纤维种类有限,只有那些具有良好黏弹性的高分子材料才能被拉伸成纳米纤维。

静电纺丝技术利用高压静电力的作用把高分子溶液或熔融液牵伸成纳米纤维。纳米纤维也常常直接称作纳米尺度的静电纺丝,其纺丝形态和精细结构多样、直径可调,且生产率较高、可批量生产、装置简便。静电纺丝技术是近十年来发展最快速的纳米纤维制备方法之一。

1.2.2 静电纺丝

静电纺丝具有所纺纤维连续、表面积大、孔隙率高以及直径较小等特点。通

过优化加工参数可实现纺丝直径可控，其直径范围从几微米到几纳米。图 1-4 的插图非常直观地对比了聚乙烯醇 (PVA) 静电纺丝与人类毛发的直径，其直径大小仅纳米级，远远小于头发直径。与传统的粗纤维相比，静电纺丝的直径缩小了 2~3 个数量级 (如图 1-4 所示)。传统纤维的比表面积一般是 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ，而静电纺丝的比表面积一般会增加到 $40\text{m}^2/\text{g}$ 左右。对于表面光滑的纺丝，其直径与比表面积的关系如图 1-5 所示。

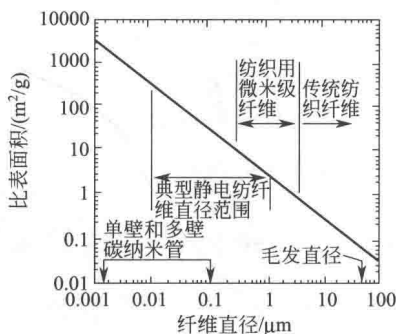
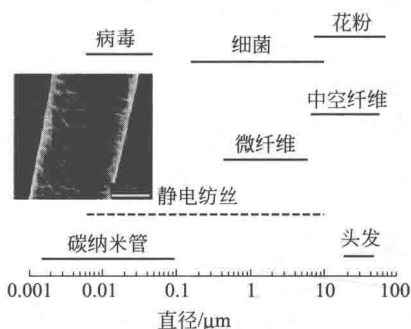


图 1-4 静电纺丝与其他材料直径对比图^[40]

图 1-5 静电纺丝比表面积与纤维直径的关系^[41]

(插图 为静电纺丝与头发的对比图)

当直径从微米缩小到亚微米甚至纳米时，静电纺丝与相应的材料相比，会表现出多种惊人的特性。静电纺丝具有多孔非织造结构、高孔隙率、大的表面积和优越的负载能力，可以改善基质到其功能化位点的传递速率。另外，静电纺丝易于制造、能重复使用，功能化后还能有效发挥其传感器性能。这些性质满足了构建超灵敏传感界面的期望及要求，已经在化学和生物传感器中展现出重要的作用^[42-53]。

如 Lin 等^[43]将 Pd 通过电沉积到静电纺碳纳米纺丝表面，制得 Pd/碳复合静电纺丝，不仅对 β -烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (β -NADH) 具有良好的电催化活性，而且对过氧化氢也有良好的电化学响应。这种负载球形 Pd 纳米颗粒的碳纳米纺丝在食品、制药、化学和生化等行业具有巨大的应用潜力。Chang 等^[53]通过静电纺丝技术制备了雌酮印迹的聚酰亚胺纳米纺丝。该纺丝保持了高的纵横比和比表面积，在纺丝的表面有更多与模板互补的结合位点，使得其具有优异的响应速度。此外，静电纺丝还在许多新兴领域 (如组织工程和药物递送等方面) 具有直接应用^[54-58]。目前，活体传感器作为一种新型检测手段，具有对患者进行连续实时监测的潜力，更是引起研究者的重视。例如，安放于静脉或动脉中的葡萄糖传感器能持续不断地监测血糖含量，并将指令传给植入人体的胰岛素泵控制胰岛素释放量，目前已经研究了皮下葡萄糖传感器，有望代替常规的葡萄糖检测器^[59,60]。但是，体内传感器通常不需要额外试剂、要求在人体环境中稳定，并