

文章编号: 1000-324X(2006)04-0828-05

## 由多孔型阳极氧化铝制备纳米氧化铝纤维

潘金芝, 赵 红, 陈春焕, 李国军, 任瑞铭

(大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028)

**摘 要:** 利用磷酸溶液浸渍具有独特的六边形结构和组成的多孔型阳极氧化铝 (PAAO), 获得了带状、棒状、管状等不同形貌的纳米氧化铝纤维. 用扫描电镜 (SEM)、能谱仪和透射电镜 (TEM) 等手段对其形貌和组成进行了分析. 结果表明, 纳米氧化铝纤维是在阳极氧化铝的多孔层形成的, 且在浸渍过程中阻挡层和多孔层表现出完全不同的溶解趋势. PAAO 孔壁的特殊结构和组成上的差异造成的择优溶解是不同形貌纳米氧化铝纤维形成的主要原因.

**关 键 词:** 纳米氧化铝纤维; 阳极氧化铝; 多孔层; 阻挡层

**中图分类号:** TB383, TQ343 **文献标识码:** A

### 1 引言

氧化铝纤维是高性能无机纤维的一种, 具有良好的耐高温、耐磨和抗氧化性能, 同时还具有热导率低、热膨胀系数小、抗热震性能好、高模量、高塑性、高韧性、高强度、高绝缘性和高介电常数等突出优点<sup>[1,2]</sup>, 因而可广泛应用于绝热材料、纤维防护、增强材料等.

制备氧化铝纤维的常用方法有淤浆法、溶胶-凝胶法、预聚合法、卜内门法和基体纤维溶液浸渍法等, 通常只能制备出微米级的氧化铝纤维<sup>[3~6]</sup>. 直到 1997 年, B.C.Satishkumar 等人<sup>[7]</sup>以碳纳米管为模板制备了氧化铝纳米管, 而后 Tang 等人<sup>[8]</sup>通过催化加热 Al、SiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合体系的方法合成了氧化铝纳米线. 自 20 世纪 90 年代末以来, 以多孔型阳极氧化铝膜为模板合成纳米线, 纳米管以及纳米阵列体系的研究引起了人们极大的关注, 而以其为原料制备纳米氧化铝纤维的研究也开始见于报道, 濮林等人<sup>[9]</sup>于 2002 年在硅基底上利用阳极氧化纯铝 (99.99%) 制得了分叉的氧化铝纳米管, 之后通过对多孔型阳极氧化铝 (PAAO) 膜简单的碱液处理制备氧化铝纳米管及纳米线的报道也相继出现<sup>[10~12]</sup>, 2003 年 Y.T. Tian 等人<sup>[13]</sup>报道了用磷酸处理 PAAO 获得站立在 PAAO 模板上的氧化铝纳米线.

本文利用 PAAO 模板, 通过适当控制磷酸溶液浸渍条件, 不需要任何支撑基底及催化剂, 制备了不同形貌的纳米氧化铝纤维 (带状、棒状、管状). 进一步分析了 PAAO 的多孔层及阻挡层在磷酸中浸渍时溶解过程的差异, 由此提出了不同形貌纳米氧化铝纤维的形成机理.

收稿日期: 2005-08-01, 收到修改稿日期: 2005-10-12

基金项目: 辽宁省博士启动基金 (20031061)

作者简介: 潘金芝 (1979-), 女, 博士研究生. E-mail: jinzhip@163.com

## 2 实验材料及方法

实验采用 Whatman 公司生产的厚度为  $60\mu\text{m}$ 、微孔直径为  $250\text{nm}$  左右的 PAAO 膜。首先, 将处理干净的 PAAO 膜在  $45^\circ\text{C}$ 、6% 的磷酸溶液中浸渍不同时间, 取出后用丙酮冲洗, 自然风干, 得到不同形貌的纳米氧化铝纤维。用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (配有 Oxford INCA 能谱仪) 和 H-800 型透射电镜对不同阶段产物的结构和组成进行了表征。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 PAAO 的表面形貌

图 1 为 Whatman 公司生产的 PAAO 的多孔层和阻挡层的表面形貌。由图可见, 多孔层

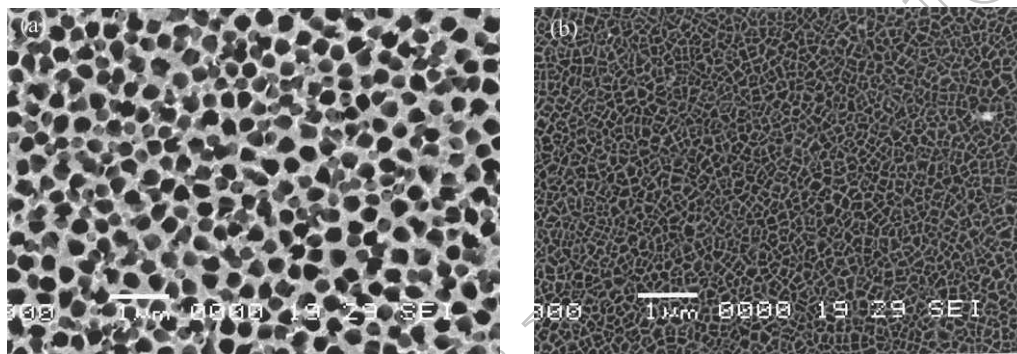


图 1 PAAO 的微观形貌 (a) 多孔层, (b) 阻挡层

Fig.1 Morphologies of a PAAO film from Whatman Com. (a) porous layer; (b) barrier layer

为六边形结构, 孔的尺寸、分布都比较均匀, 孔径为  $250\text{nm}$  左右, 壁厚约为  $60\text{nm}$ ; 阻挡层比较致密, 呈网格状结构, 网格均匀, 直径为  $130\text{nm}$  左右, 壁厚约为  $30\text{nm}$ 。由此可见 PAAO 两面的结构差别明显。对应的能谱分析仅发现铝和氧元素, 且原子比为 2:3, 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型, 如表 1 所示。

表 1 PAAO 截面的元素含量

Table 1 Element analysis of the cross section of a PAAO film

Element	Weight/%	Atomic/%
O K	49.52	62.32
Al K	50.48	37.68
Totals	100	

### 3.2 纳米氧化铝纤维的形成

PAAO 在酸溶液中浸渍不同时间后多孔层一面的形貌变化如图 2 所示。由图 2(a) 可见, 多孔层在酸溶液中浸渍  $20\text{min}$  就发生了明显的变化。不规则的簇状氧化铝管出现并向不同的方向开裂。这可能有两个原因: 一是阳极氧化铝本身为胶束结构, 由于稀磷酸对胶束的疏松作用, 致使不规则的簇状团聚出现<sup>[14~17]</sup>; 二是由于阳极氧化铝在酸液中的溶解, 较薄或有缺陷的孔壁处优先断裂所致。随着 PAAO 在酸液中浸渍时间的延长, 原有孔壁被完全破坏, 如图 2(b) 所示, 当在酸溶液中浸渍  $30\text{min}$  时, 宽度约为  $120\sim 150\text{nm}$  的带状形貌出现。浸渍时间继续延长, 所形成的氧化铝带宽度不断减小, 如图 2(c)、(d) 所示, 纤维的宽度最小仅为几十纳米。

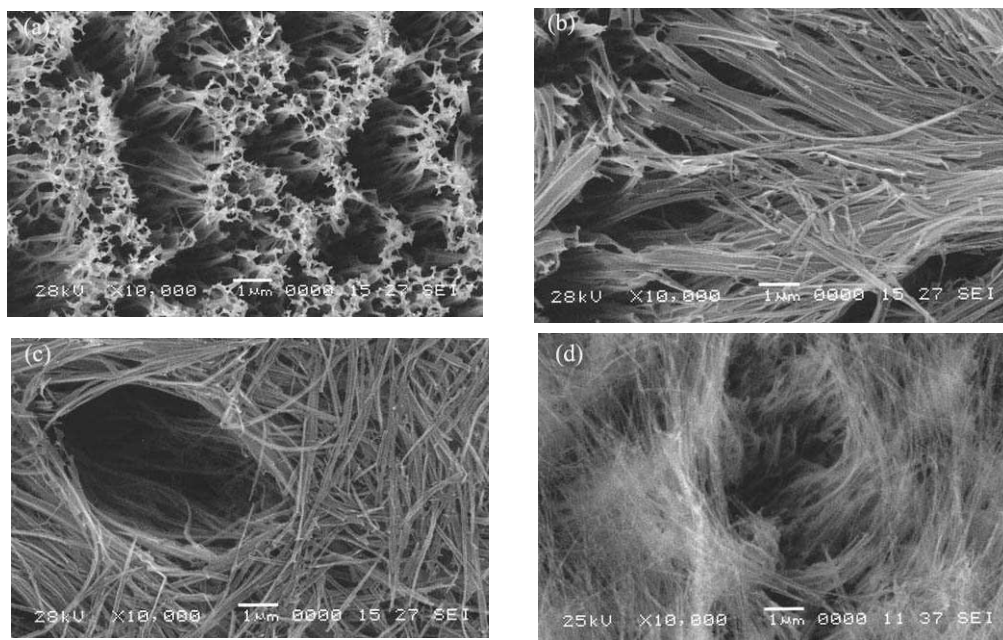


图 2 多孔层浸渍不同时间后的形貌

Fig. 2 Morphology evolutions of porous layer with different etching time

(a) 20min; (b) 30min; (c) 35min; (d) 45min

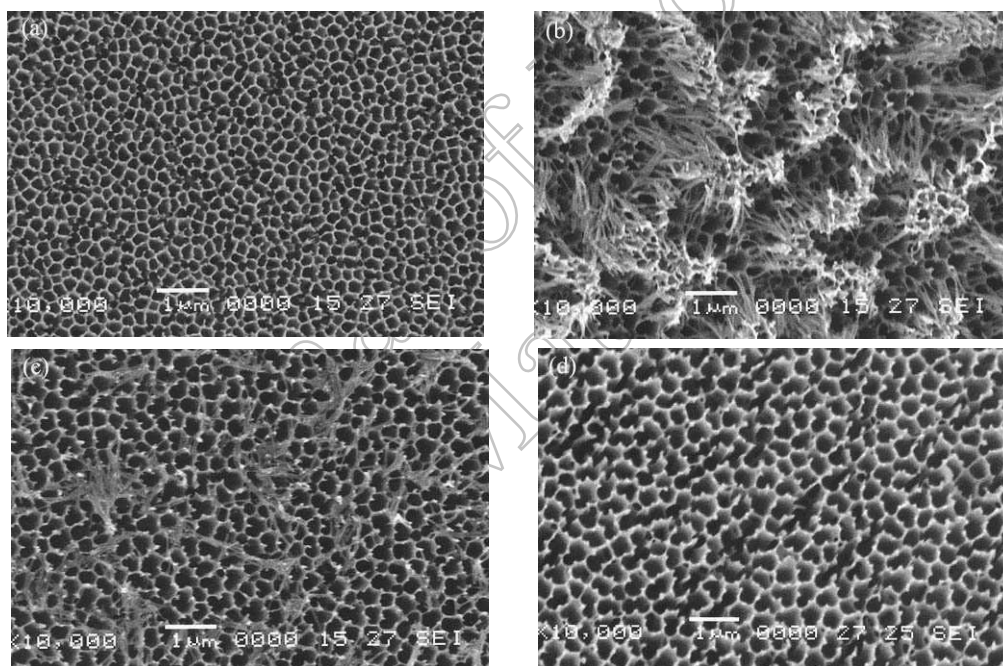


图 3 阻挡层浸渍不同时间后的形貌

Fig. 3 Morphology evolutions of barrier layer with different etching time

(a) 20min; (b) 30min; (c) 35min; (d) 40min

图 3 是阻挡层在酸溶液中浸渍不同时间后的形貌. 由图 3 可见, 阻挡层在酸溶液中浸渍 20min 时, 其孔径与多孔层的原始孔径几乎相等, 为 250nm 左右. 当浸渍 30min 时则与

多孔层在酸溶液中浸渍 20min 所发生的现象相似, 有少量的氧化铝管状团簇出现. 但继续延长浸渍时间, 没有发生与多孔层在酸液中浸渍时相对应的变化. 即当浸渍时间达 35min 时, 管状团簇没有裂开形成带状氧化铝纤维, 而是其数量剧减; 浸渍 40min 后团簇已完全消失, 且此时阻挡层的孔径已经大于多孔层的原始孔径, 约为 300nm, 孔的壁厚也变小. 由此可以推断在 PAAO 的多孔层与阻挡层之间应该还有一个不同于多孔层和阻挡层的过渡层存在. 此过渡层应该对应于文献中报道的水合层<sup>[18]</sup>.

根据相关文献对 PAAO 结构和组成分析, 多孔层一侧的结构和组成可归结为图 4. 其六边形单胞的孔壁由三层组成: 外层为纯氧化铝层、中间层为水合层、内层为阴离子介入层. 相对应的阻挡层也有三层组成, 表层为纯氧化铝层, 次表层为水合层, 内层为阴离子介入层. 纯氧化铝层最容易受到酸溶液的腐蚀, 其次为水化层, 最不容易被腐蚀的是阴离子介入层<sup>[18]</sup>. 因此, 在浸渍过程中, 纯氧化铝层溶解最迅速, 因此当单胞孔壁没有缺陷或缺陷很少时, 只要

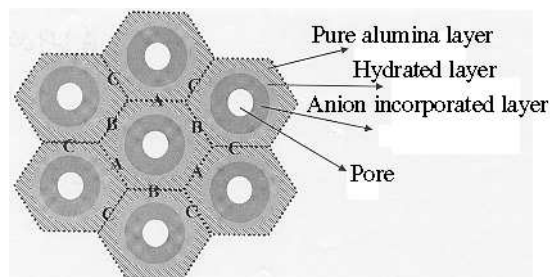


图 4 不同形貌纳米氧化铝纤维形成机理的分析  
Fig. 4 Schematic drawing of the possible forming mechanism

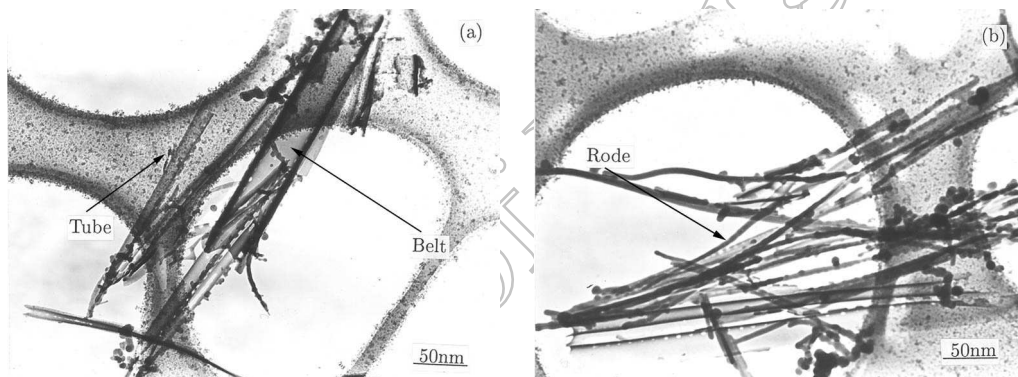


图 5 纳米氧化铝纤维透射电镜形貌

Fig. 5 TEM images of nano-alumina fibers with various morphologies

控制好酸的种类、浓度、浸渍时间, 则可能在多孔层一面开始形成纳米尺度的管状氧化铝纤维. 当孔壁在 A、C 处或 B、C 处或 A、B 处优先断裂时, 形成带状氧化铝纤维, 由于缺陷对胶束的疏松及酸液的溶解作用在 A、B、C 处是不一致的, 所以形成带状氧化铝纤维的宽度不确定 (可能是 AB, AC; 也可能是 ABA, CAC 等), 随浸渍时间延长, 最终可能大量出现的是带宽较窄的氧化铝纤维; 当孔壁在 A、B、C 处同时断裂时, 形成的较窄的带状纤维可能会进一步收缩成棒状纤维.

在阻挡层一侧, 由于购得的 PAAO 通常均经过扩孔等处理, 部分区域有阴离子插入的可能, 造成表面很薄的纯氧化铝的溶解速度不均, 浸渍刚开始会出现类似多孔层的行为; 随浸渍时间的延长, 纯的氧化铝层迅速溶解至水合层, 故出现完全与多孔层不同的溶解行为. 事实上, 由于 PAAO 缺陷的存在, 不同形貌的氧化铝纤维能同时出现, 图 5 即为经过 35min 酸液浸渍后 PAAO 形貌的透射电镜照片, 可见带状、棒状及管状等不同形貌的纳米氧化铝纤维.

## 4 结论

利用 PAAO 独特的六边形结构和组成, 通过适当的酸液浸渍, 可以获得带状、棒状、管状等不同形貌的纳米氧化铝纤维; 阳极氧化铝多孔层和阻挡层在纳米氧化铝纤维形成过程中存在明显差异, 该差异符合长久以来人们对 PAAO 结构和组成的推断, 即多孔层是无定形氧化铝胶束, 且其六边形单胞的孔壁由三层组成: 外层为纯氧化铝层、中间层为水化层、内层为阴离子介入层; PAAO 独特的结构和组成所造成的择优溶解是不同形貌纳米氧化铝纤维形成的主要原因, 不同形貌的纳米氧化铝纤维主要是通过多孔层一侧的溶解形成的。

## 参考文献

- [1] 陈立富, 严勇军, 高桂英 (Chen Li-Fu, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1997, **25**(3): 339–343.
- [2] Venkatesh R, Royramanan S. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**: 2543–2549.
- [3] Harold G, Sowman L. *Ceramic Bull.*, 1988, **67**(12): 1911–1916.
- [4] Sumio Sakka. *Am. Ceramic Soc. Bull.*, 1985, **64**(11): 1463–1466.
- [5] Kostikov V I, Makhova M F, Sergeev V P. *Ceramic Eng. Sci. Pro.*, 1994, **14**: 557–566.
- [6] Bunsell A R, Berger M H. *Key Eng. Mater.*, 1997, **15**: 127–131.
- [7] Satishkumar B C, Govindaraj A, Vogl E M, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1997, **12**: 604–610.
- [8] Tang C C, Fan C C, Li P, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2001, **224**: 117–121.
- [9] Zou Jianping, Pu Lin, Bao Xiaomao, *et al.* *App. Phy. Lett.*, 2002, **80**(6): 1079–1081.
- [10] Xiao Z L, Han C Y, Welp U, *et al.* *Nano Lett.*, 2002, **11**(2): 1293–1297.
- [11] Liu S M, Zhang W D, Liu Z L, *et al.* *Applied Catalysis A: General*, 2005, **287**: 108–115.
- [12] Yuan Z H, Huang H, Fan S. *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 303–306.
- [13] Tian Y T, Meng G W, Gao T, *et al.* *Nanotechnology*, 2004, **15**: 189–191.
- [14] Thompson G E, Furneaux R C, Richardson J. *Nature*, 1978, **272**: 433–435.
- [15] Thompson G E, Wood G C. *Nature*, 1981, **290**: 230–232.
- [16] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. *J. Electrochem. Soc.*, 1953, **100**: 411–419.
- [17] Diggle J W, Downie T C, Groulding C W. *Chem. Rev.*, 1969, **69**: 365–405.
- [18] Pu Lin, Chen Zhiqiang, Tan Chao, *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **19**(3): 391–394.

## Fabrication of Alumina Nano-fibers from PAAO

PAN Jin-Zhi, ZHAO Hong, CHEN Chun-Huan, LI Guo-Jun, REN Rui-Ming

(College of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

**Abstract:** Based on PAAO's unique cellular hexagon morphology and composition, various alumina fibers (nano-belts, nano-rods, and nano-tubes) were fabricated by simply employing a dilute acid etching method. Scanning electron microscope (SEM) incorporated with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and transmission electron microscope (TEM) were applied to characterize these nano-fibers. It is proved that alumina nano-fibers are formed from the porous layer, while totally different behaviors of the barrier layer and the porous layer are showed during the etching process. The orientated etching, resulted from PAAO's particular morphology and composition, is believed to be the main reason that explains the formation of different alumina nano-fibers.

**Key words** alumina nano-fibres; anodic alumina; porous layer; barrier layer