

文章编号: 1000-324X(2005)04-0821-06

# 有机凝胶法制备微细纤维的研究

沈湘黔, 景茂祥, 王涛平, 周建新

(江苏大学材料学院, 镇江 212013)

**摘 要:** 以柠檬酸、乳酸及金属盐为原料, 采用有机凝胶法制备了微细金属镍纤维、氧化铝纤维和氧化镁纤维。纤维的直径可以  $<1\mu\text{m}$ , 组成纤维的晶粒在  $100\text{nm}$  以下。通过 FTIR、XRD、DSC 和 SEM 对纤维前驱体凝胶的结构、热分解过程及热处理产物的形貌进行了表征, 并对其形貌的可控性进行了初步探索。试验结果表明有机凝胶法是一种很有前途的微细纳米结构纤维制备方法。

**关 键 词:** 有机凝胶法; 金属镍纤维; 氧化铝纤维; 氧化镁纤维

**中图分类号:** TQ 343, TB 333 **文献标识码:** A

## 1 引言

微细纤维以它所独有的特性, 如微细金属纤维具有良好的导热、导电性、柔韧性、耐热腐蚀以及电磁屏蔽性, 微细陶瓷纤维具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀、电绝缘性等, 在纺织、催化、电磁屏蔽、复合增强、耐火材料等民用、军工及高科技领域得到广泛应用, 需求的增加刺激了微细纤维向着实用化、商品化方向发展, 追求高质量、低成本, 容易实现规模化生产成为微细纤维发展的重要目标<sup>[1~4]</sup>。

目前制备纤维的方法很多<sup>[5,6]</sup>, 如制备金属纤维的有熔融纺丝法、拉拔法、机械切削法, 制备陶瓷纤维的有溶液纺丝法、混合液纺丝法以及基体纤维浸渍法等, 但这些方法普遍存在着工艺复杂、成本高及纤维微细微化困难等缺点。溶胶-凝胶法是一种新型的纤维制备技术, 其又可分为醇盐水解法和有机络合凝胶法(简称有机凝胶法)。Tsai<sup>[7~9]</sup>系统的研究了以  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  和  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  为原料, 水解法制备硅酸镁 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 纤维, 发现具有线形分子结构的柠檬酸可以改善凝胶的成丝性和可纺性, 只要适当控制其制备过程参数, 溶胶-凝胶法是一种制备氧化物陶瓷纤维可行的方法。有机凝胶技术源于 1967 年 Pechini 工艺, 其过程包括有机羧酸(如柠檬酸、乳酸、乙二醇四乙酸等)在水溶液中与金属离子的络合, 低温脱水聚合和热处理。该方法可以方便的用来制备化学成分和物理性能均一的多元金属氧化物粉体或薄膜等材料。本研究在利用柠檬酸盐凝胶法成功制备纳米氧化镍粉体<sup>[10]</sup>的基础上, 尝试采用有机凝胶法制备微细纤维(金属镍纤维、氧化铝纤维、氧化镁纤维)的可行性。

## 2 实验

### 2.1 实验原料及主要设备

收稿日期: 2004-06-10, 收到修改稿日期: 2004-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(50344035; 50474038)

作者简介: 沈湘黔(1959-), 男, 博士, 教授。E-mail: shenxq@ujs.edu.cn

柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , AR)、乳酸 ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ , AR)、硝酸铝 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , AR)、碱式碳酸镍 ( $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , AR)、碱式碳酸镁 ( $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , CP); 旋转蒸发器 (R501B, 无锡星海王生化设备有限公司)、恒温磁力搅拌器 (HJ-4B, 江苏金坛市医疗仪器厂)、电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9070A, 上海一恒科技有限公司)、管式炉 (SX-77-16, 上海才兴高温元件电炉厂) 等。

## 2.2 纤维制备过程

将有机羧酸与上述盐按一定摩尔比在水溶液中混合均匀, 于室温下磁力搅拌 12~16h 后, 置于旋转蒸发器中 60~80°C 低压脱水, 形成有一定粘度的凝胶; 将凝胶置于两平行玻璃片中, 以一定速度向相反方向拉开玻璃片, 形成数根平行且粗细均匀的纤维素丝, 并将其置于坩埚内于 70~80°C 烘干得到前驱体纤维; 然后, 在一定温度下分别热处理即得到目标纤维。

## 2.3 纤维表征

利用美国 Nicolet 公司的 NEXU670 傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 研究羧酸盐凝胶的形成; 利用德国耐驰公司的 NETZSCH4 差示量热分析仪 (DSC) 对乳酸铝、柠檬酸镍、柠檬酸镁干凝胶进行热分解过程研究。凝胶纤维前驱体及热处理产物的物相组成通过日本理学 D/max-Ra X 射线衍射仪 (XRD,  $\text{CuK}\alpha 1$ ,  $\lambda=1.54$ , 石墨单色器, 管流 100mA, 管压 50kV; 扫描速度 4°C/min, 步宽 0.01°/min) 进行了分析; 采用日本 JEOL 公司的 JXA-840A 扫描电镜 (SEM) 对纤维形貌进行观察。

# 3 结果和讨论

## 3.1 羧酸盐凝胶的形成

实验分别以碱式碳酸镍和柠檬酸 (Ni/CA 摩尔比 1.0:1.2)、硝酸铝和乳酸 (Al/LA 摩尔比 1.0:3.5)、碱式碳酸镁和柠檬酸 (Mg/CA 摩尔比 1:2) 为原料制备了氧化铝、金属镍、氧化镁

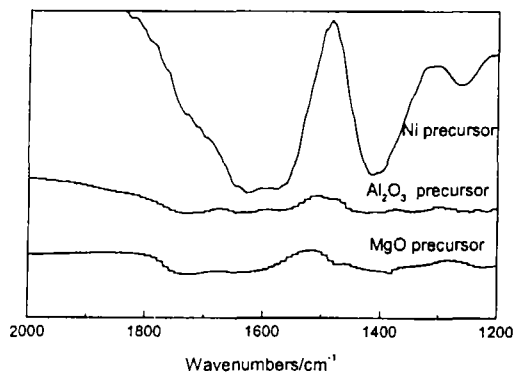


图 1 凝胶 FTIR 曲线

Fig. 1 FTIR data for the gel precursors

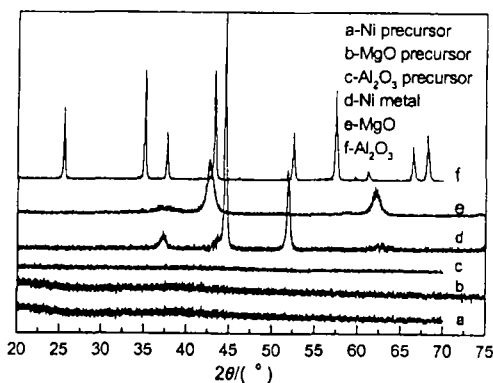


图 2 凝胶前驱体及热处理产物 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the gel precursors and the products derived from thermal decomposition of the precursors

纤维前驱体凝胶。图 1 分别是三种所形成的前驱体凝胶的 FTIR 曲线, 可以看出纤维前驱体凝胶在 1400~1650 $\text{cm}^{-1}$  之间分别出现了  $\text{COO}^-$  反对称和对称收缩振动吸收峰, 这正是羧酸盐的特征吸收峰, 同时, 柠檬酸或乳酸原本在 1700~1760 $\text{cm}^{-1}$  的羰基特征吸收峰大部分或

全部的向低波数移动, 说明柠檬酸或乳酸已与金属离子络合形成羧酸盐存在于凝胶中. 其中, 氧化铝和氧化镁纤维前驱体在  $1720\text{cm}^{-1}$  附近仍明显存在羰基吸收峰, 主要是因为凝胶制备过程中, 有机酸的含量超过理论反应量, 使凝胶中仍存在部分羧基.

图 2a、b、c 分别是三种纤维前驱体凝胶的 XRD 图谱. 可以看出, 纤维前驱体基本上是无定形结构, 没有出现金属盐的衍射峰, 说明金属离子已经不再以晶相无机盐的形式存在, 而是与羧酸根发生反应形成了新的无定形物质.

### 3.2 凝胶热分解过程

图 3 分别是氧化铝、金属镍、氧化镁纤维前驱体凝胶的 DSC 曲线. 可见, 三种凝胶的热分解过程存在一定差异, 这种差异可以认为是由于凝胶中含水量和凝胶热稳定性的差别造成的. 乳酸铝凝胶中由于存在硝酸根离子使凝胶在空气中  $70\sim 100^\circ\text{C}$  即开始分解, 而柠檬酸镁则较稳定, 超过  $200^\circ\text{C}$  才发生较剧烈的反应. 根据图 3 可以推测, 三种凝胶的热分解过程均可以分为以下几个反应阶段:

(1)  $50\sim 200^\circ\text{C}$ , 主要是凝胶的脱水以及  $\text{NO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  的分解, 该过程为吸热过程;

(2)  $200\sim 350^\circ\text{C}$ , 主要是游离有机羧酸和羧酸盐的分解, 并形成中间产物;

(3)  $350\sim 450^\circ\text{C}$ , 主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MgO}$  的形成, 以及分解中间产物中 C 或 CO 的氧化; 其中,  $\text{MgO}$  前驱体中由于柠檬酸含量较高, 中间产物中 C 或 CO 的氧化反应较为强烈, 而该氧化反应为放热反应, 基本弥补了柠檬酸镁中间产物继续分解形成氧化镁所吸收的热量, 故使该处的吸热峰变得很小.

(4)  $450^\circ\text{C}$  以后主要是少量残余碳的氧化.

本实验基于上述分析来确定三种纤维前驱体的热处理制度. 其中, 考虑到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相转变, 氧化铝纤维前驱体采用空气气氛下  $1200^\circ\text{C}$  焙烧 30min 热处理制度; 氧化镁纤维前驱体采用空气气氛下  $450^\circ\text{C}$  焙烧 30min 制度; 作者曾在“参考文献 [10]”中报道过采用柠檬酸盐凝胶法制备纳米氧化镍粉体材料, 并同时指出, 通过控制热处理气氛和温度, 可以通过柠檬酸盐凝胶分解中间产物 (C 或 CO) 直接原位还原新生成的  $\text{NiO}$ , 而不必经过其他还原气体 (如  $\text{H}_2$  等) 进一步还原得到金属镍, 因此, 实验在此基础上采用密封空气或氮气置换气氛于  $450^\circ\text{C}$  焙烧 30min 热处理制度制备金属镍纤维. 图 2d、e、f 分别是三种纤维前驱体热处理产物的 XRD 图谱, 与金属镍、氧化镁、 $\alpha$ -氧化铝的标准图谱一致, 说明该实验所采用的热处理制度是可行的.

### 3.3 SEM 形貌表征

图 4(a)(b)、(c)(d)、(e)(f) 分别是本实验所制备的金属镍纤维、氧化铝纤维、氧化镁纤维的 SEM 照片. 可见, 三种纤维长径比均较大, 表面光滑致密, 最细纤维直径可达  $1\mu\text{m}$  以下. 图 5(a)、(b)、(c) 分别为金属镍、氧化铝和氧化镁纤维的表面及断面形貌, 可见组成这些纤维的晶粒  $< 100\text{nm}$ , 说明采用柠檬酸或乳酸-有机凝胶法可以制备亚微米级纳米结构长纤维.

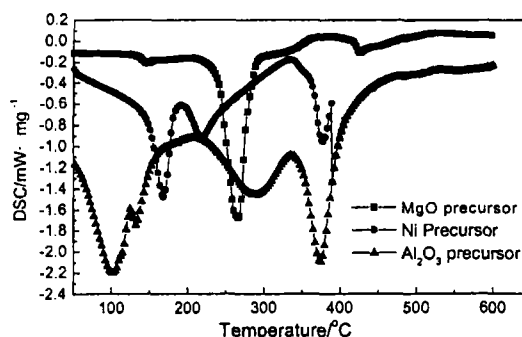


图 3 氧化镁、金属镍、氧化铝纤维前驱体凝胶的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of the gel precursors for  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibres

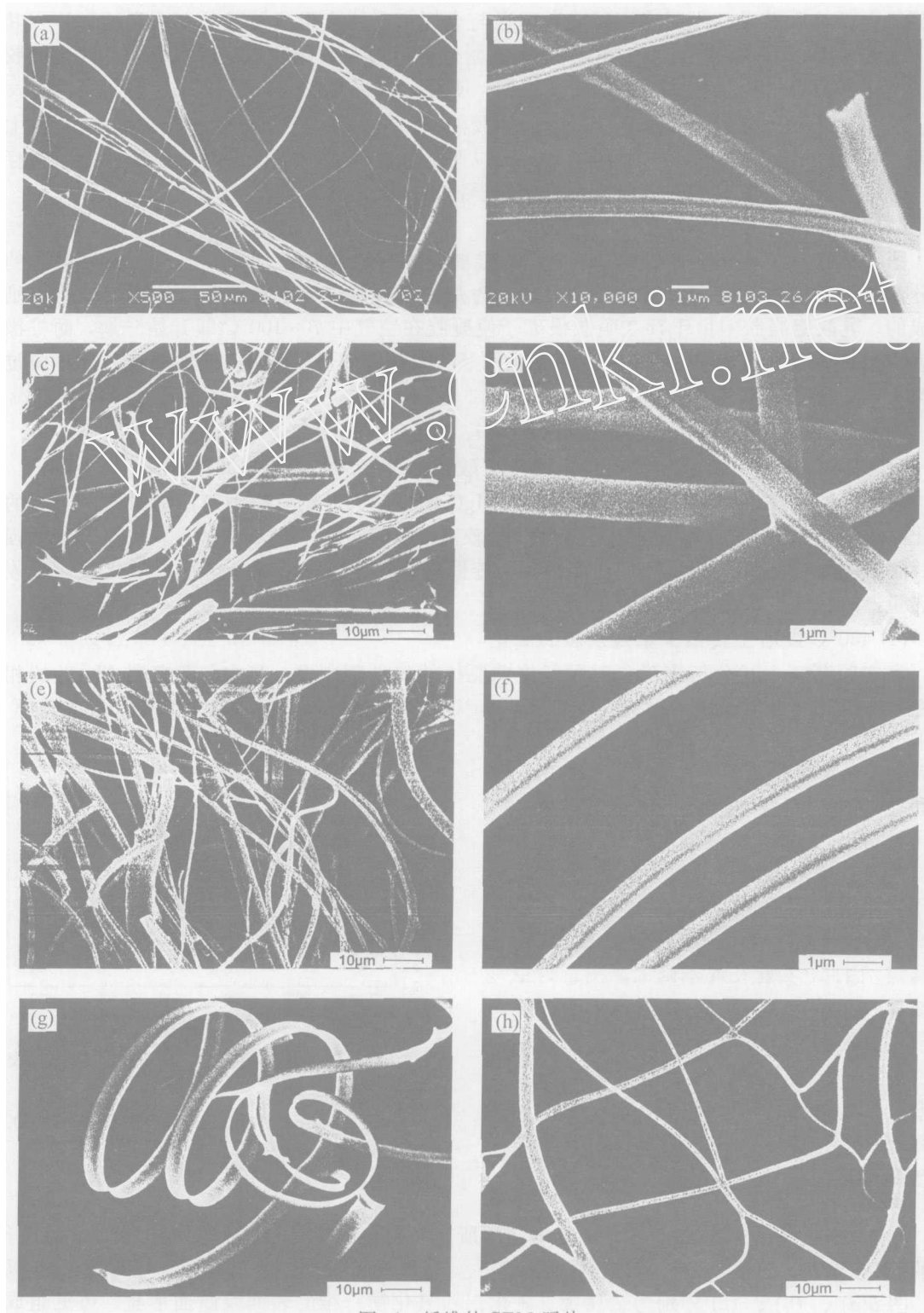


图 4 纤维的 SEM 照片

Fig. 4 Morphologies of the prepared fibres

(a),(b):Nickel fibres; (c),(d): $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibres; (e),(f):MgO fibres; (g):Beltlike nickel fibres; (h):Netlike MgO fibres

由图 4(a)、(c)、(e) 可见, 部分直径较粗的纤维烧结后出现了一些缺陷, 如: 结点、断裂、粘结、直径不均匀等. 产生这些缺陷的主要原因是: 拉丝过程中由于凝胶相对湿度过大或拉丝速率不均, 在表面张力作用下, 趋向于最小表面积收缩, 使纤维形成球状结点或相互粘结成块状; 凝胶粘度太小或凝胶纤维干燥不当, 容易产生纤维收缩、粘结、断裂和直径不均匀等缺陷; 拉丝过程中拉力不平衡或重力作用, 导致了纤维的弯曲和变形; 热处理升温速率过快, 使纤维中有机成分迅速反应而导致收缩不均匀或过快, 使纤维产生断裂或空心<sup>[11,12]</sup>. 因此, 要想获得直径均匀、致密的长纤维, 需要合理控制凝胶粘度、水分含量、拉丝速度和素丝的直径以及热处理温度、升温速度、气氛和保温时间等工艺条件, 本研究进一步优化工作仍在进行中.

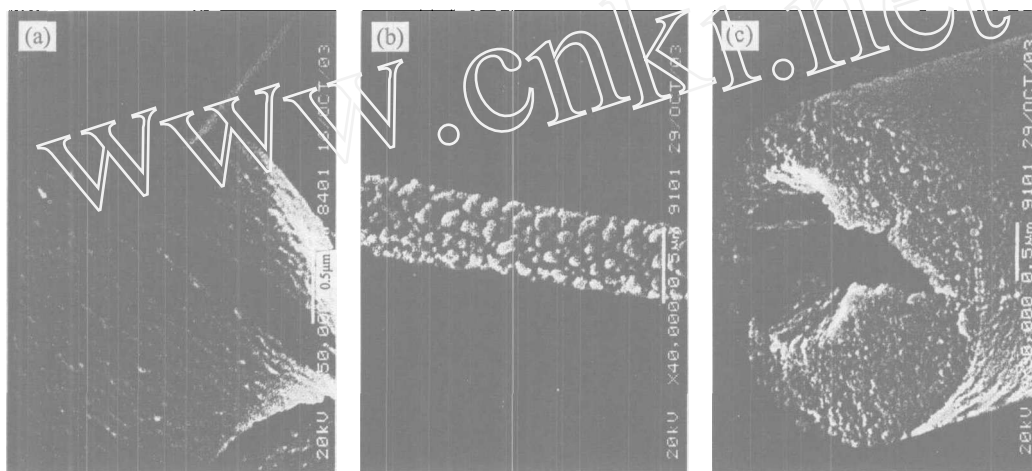


图 5 纤维表面或断面的 SEM 照片

Fig. 5 Surface or fractographs of the prepared fibres

(a) Nickel fibre; (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibre; (c) MgO fibre

图 4(g)、(h) 分别是本实验制备的带状金属镍纤维和网状结构氧化镁纤维的 SEM 照片. 可见, 采用有机凝胶法不仅可以制备如图 4(a)~(f) 所示的圆柱形均匀长纤维, 还可以制备有一定宽度和厚度的带状长纤维; 而且, 通过预先制备网状素丝纤维, 经热处理后可以使纤维交叉点烧结连接成一体, 形成纤维网. 以上说明有机凝胶法制备纤维具有很好的可设计性, 对新型纤维的制备具有重要意义.

## 4 结论

以柠檬酸、乳酸及金属盐为原料, 采用有机凝胶法制备了均匀、致密的微细金属镍、氧化铝、氧化镁长纤维, 同时利用这种有机凝胶法的可设计性探索了带状和网状结构纤维的制备. 这些纤维的直径可以在  $1\mu\text{m}$  以下, 组成纤维的晶粒大小  $<100\text{nm}$ . 这些纤维在纺织、催化、电磁屏蔽、复合增强、耐火材料等民用、国防及高科技领域将会有潜在的应用市场. 这种新型纤维制备方法对开发系列微细金属纤维 (如 Cu、Co、Ni、Au、Ag 等) 及形貌可控的陶瓷纤维具有重要的指导意义.

## 参考文献

- [1] 罗益锋. 高科技纤维与应用, 2003, 28 (6): 1-7.

- [2] 景茂祥, 沈湘黔. 矿冶工程, 2004, **24** (2): 69-71.
- [3] Chung D D L. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2000, **9** (3): 350-354.
- [4] Shui X P, Chung D D L. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35** (7): 1773-1785.
- [5] 万珍平, 叶邦彦, 汤 勇, 等. 机械设计与制造, 2002, **6**: 102-109.
- [6] 王德刚, 仲蕾兰, 顾利霞. 化工新型材料, 2002, **30** (4): 17-19.
- [7] Tsai M T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 1073-1083.
- [8] Tsai M T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 1085-1094.
- [9] Tsai M T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**: 1283-1291.
- [10] 景茂祥, 沈湘黔, 沈裕军 (Jing Mao-Xiang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (2): 289-294.
- [11] 卢启芳, 焦秀玲, 赵玉亭, 等. 材料科学与工艺, 2001, **9**: 193-199.
- [12] Chun Lin. *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, 2003, **28** (1): 133-141.

## Preparation of Micrometer Fibres by the Organic-gel Method

SHEN Xiang-Qian, JING Mao-Xiang, WANG Tao-Ping, ZHOU Jian-Xin

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Metallic nickel, alumina, magnesia fibres were prepared respectively by the organic-gel method from the raw materials of citric or lactic acid and their metal salts. The fibres featured with diameters of less than  $1\mu\text{m}$  and fine crystalline particles of less than 100nm were obtained. The structure, thermo-decomposition process and surface morphologies of the fibres derived from thermal decomposition of the gel precursors were characterized by FTIR, XRD, DSC and SEM. The designability of fibrous textures was discussed as well. The experimental results indicate that the organic-gel method can be a promising process for preparation of micrometer fibres composed of nano-structured crystalline particles.

**Key words** organic-gel method; nickel; alumina; magnesia; fibre