

文章编号: 1001-4322(2005)11-1709-03

对苯二酚-甲醛碳气凝胶的制备*

王金凤^{1,2}, 王朝阳², 唐永建², 高 涛¹, 刘伟民^{1,2}

(1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 溶胶-凝胶法制备了高 HC 比(10~40, 对苯二酚与催化剂(Na_2CO_3)的物质的量之比)的对苯二酚-甲醛有机气凝胶, 并经高温碳化处理得到其碳气凝胶。借助有机气凝胶的红外光谱研究了其化学结构, 说明其网孔结构形成的可能性; 研究了有机气凝胶的扫描电镜图像、比表面积及孔径分布等, 并得到碳化前后的一些对比数据: 有机气凝胶颗粒大小 30~50 nm, 碳化后约为 10 nm, 比表面积从 341.77 m^2/g 增大到 452.75 m^2/g , 密度从 0.170 8 g/cm^3 增大到 0.335 6 g/cm^3 。

关键词: 对苯二酚; 碳气凝胶; 溶胶-凝胶法; 孔径分布; 纳米网孔材料

中图分类号: TQ177

文献标识码: A

自 1987 年有机气凝胶首次合成以来, 对气凝胶结构及性能的研究有了很大的进展, 国际上已经将有机气凝胶用于激光聚变靶材料领域^[1~3], 但迄今为止, 有机气凝胶的研究种类仍有很大的局限性。由于对苯二酚苯环上羟基的对称分布, 使得苯环上的氢不是很活泼, 对苯二酚与甲醛的加成反应较困难, 研究者很少, 对于对苯二酚-甲醛有机气凝胶研究的文献尚未见报道。而笔者在实验过程中发现对苯二酚与甲醛在碳酸钠催化作用下也能形成凝胶, 经溶胶-凝胶过程及 CO_2 超临界干燥工艺得到对苯二酚-甲醛有机气凝胶, 为方便表述文中称作 HF 有机气凝胶。HF 有机气凝胶在惰性气体保护下经高温碳化得到具有纳米网络结构的碳气凝胶。

为进一步了解 HF 有机气凝胶及其碳气凝胶, 借助多种测试手段对其表征, 结果表明, HF 有机气凝胶具有可调的密度和比表面积、纳米网孔结构等, 蕴藏着广泛的应用前景, 有望在惯性约束聚变(ICF)中用于低温靶吸附 DT 燃料, 作为多层靶的填充材料等方面^[4]。

1 实验

1.1 HF 有机气凝胶制备

将对苯二酚、甲醛以 1:1(物质的量之比)混合, 二次去离子水作为溶剂并调节其质量百分数, 碳酸钠作为催化剂, 在磁力搅拌下使溶液混合均匀, 将混合液移至密闭容器内, 放入恒温箱中加热, 于 $(80 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下, 经几天反应, 生成 HF 有机气凝胶。将水凝胶切成柱状, 在适宜的有机溶剂中浸泡一段时间, 更换几次有机溶剂, 以充分替换凝胶中的水分。将浸泡过的凝胶进行 CO_2 超临界干燥, 得到 HF 有机气凝胶。

1.2 碳气凝胶制备

在惰性气体保护下, 将干燥后的 HF 有机气凝胶升温到 900°C , 维持 5 h, 使气凝胶均匀碳化成为黑色碳气凝胶。碳化过程中, 为防止受热不均引起材料开裂, 采用程序控温, 缓慢加热。

1.3 结构测试

将气凝胶切割成规则形状, 测量其体积和质量, 计算其密度; 通过 KBr 压片法在 NCOLET MX-1E FT-IR 上测定 HF 气凝胶红外光谱, 用 BET 自动吸附仪测量气凝胶的比表面积; 用孔径分布测试仪测量气凝胶的孔径分布; 用 SEM 观测气凝胶的网络结构。

2 结果与讨论

2.1 红外吸收光谱

图 1 是气凝胶样品的红外谱图, 通过分析谱图可知, $1\ 199, 1\ 091\ \text{cm}^{-1}$ 是亚甲基醚键的 C—O—C 伸缩振动, $3\ 368\ \text{cm}^{-1}$ 是多聚体羟基—OH 伸缩振动峰, $1\ 501\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 是芳香环 C=C 键整体的伸缩振动产生的^[5~8]。分析结果表明, HF 凝胶中含有亚甲基醚键, 它是酚醛反应过程中产生的交联键, 可使气凝胶具

* 收稿日期: 2005-07-20; 修订日期: 2005-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(10475069/A0506); 中国工程物理研究院基金资助课题

作者简介: 王金凤(1981—), 女, 在读研究生, 主要从事有机气凝胶的制备和特性研究; E-mail: wjf810712@163.com。

有立体网络结构。同时,可以看到凝胶中仍然存在苯环和酚羟基,说明苯环在凝胶形成过程中未被破坏,并且酚羟基未参与反应。因此,可以推断对苯二酚-甲醛凝胶的形成应该与 RF 有机气凝胶的形成过程反应类似,都是通过酚醛的加成反应以及随后的缩聚交联过程形成的。

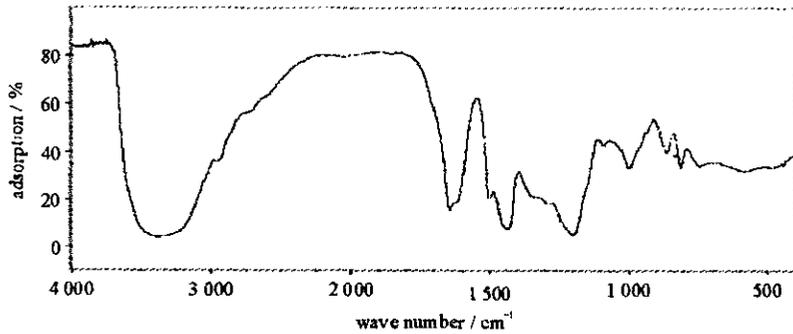


Fig. 1 IR spectrum of HF aerogels

图 1 HF 气凝胶的红外光谱

2.2 碳气凝胶的微观结构

图 2 是 HC 比为 40、质量百分数为 40% 的 HF 有机气凝胶及其碳气凝胶的 SEM 图,放大倍数为 20 000。图中白色为凝胶颗粒,黑色为孔隙。比较分析两幅图片可以看出,未碳化的 HF 有机气凝胶的网络结构较为疏松,颗粒大小为 $\phi 30\sim 50$ nm。碳化过后,HF 有机碳气凝胶的网络结构与碳化前基本保持不变,但凝胶的网络致密得多,孔隙率大大增加,颗粒大小比较均匀形状比较规则,并且颗粒明显变小,大小约为 $\phi 10$ nm。原因是,碳化过程中,HF 有机气凝胶中的一些键,主要是亚甲基醚键,发生了断裂和重组,产生了有机物的挥发,有机小分子挥发后网络骨架收缩,同时留下了大量空缺增加了许多微孔。

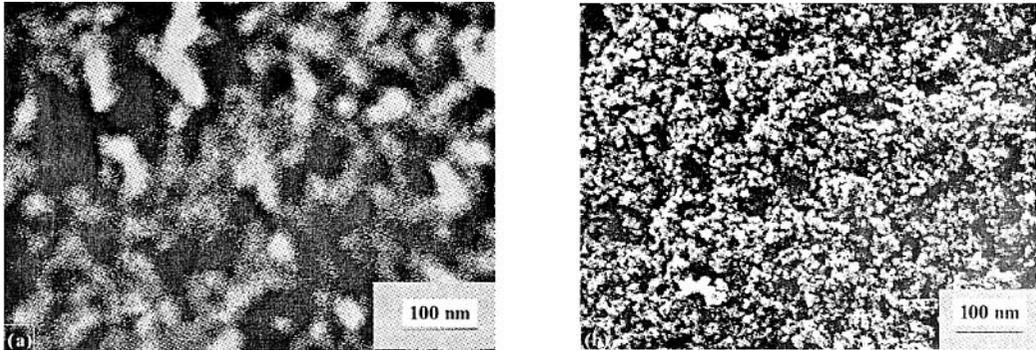


Fig. 2 Microphotograph of HF aerogel(a) and carbon aerogel(b) with HC ratio of 40 as well as mass fraction of 40%

图 2 HC 比为 40 的 40% HF 气凝胶(a)和其碳气凝胶(b)的 SEM 照片

2.3 密度和比表面积

表 1 是不同 HC 比和质量百分数的 HF 有机气凝胶和其碳气凝胶的密度及比表面积测试结果。从表中数据可以看出:HF 有机气凝胶具有较低密度,且其密度可通过 HC 比和质量百分数来调节,其它条件一定的情况下,HC 比越小,即催化剂含量越高,气凝胶的表观密度越高,比表面积越大。同时看到,HF 有机气凝胶经高温碳化后密度明显变大,比表面积也变大,这与碳化后凝胶的收缩导致凝胶体积变小以及有机小分子的挥发导

表 1 HF 有机气凝胶和其碳气凝胶样品的密度和比表面积

Table 1 Density and specific surface area of HF and carbon aerogels with various HC ratio and mass fraction

number	sort	HC ratio	mass fraction/%	density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
1	HF aerogel	40	40	0.1708	341.77
2	carbon aerogel	40	40	0.3356	452.75
3	HF aerogel	20	40	0.3195	375.28
4	carbon aerogel	20	40	0.5508	468.66
5	HF aerogel	10	40	0.5547	400.58
6	carbon aerogel	10	40	0.6032	517.42
7	HF aerogel	10	20	0.2058	368.72
8	carbon aerogel	10	20	0.2131	452.94

致凝胶孔隙率的增大有着直接的关联。此结果与 SEM 图得到的结果是相符的。

2.4 孔径分布

图 3 所示为 HC 比 40、质量百分数 40% 的 HF 有机气凝胶和碳气凝胶的孔径分布。从图中可看出: HF 气凝胶的孔洞大小从几 nm 到几十 nm, 分布范围较宽。经碳化后, 网络骨架结构收缩, 碳气凝胶的孔洞率升高, 孔洞集中分布在 15 nm 以内, 孔径分布明显变窄, 微孔数量增多。上述 HF 有机气凝胶的平均孔径约为 23.8 nm, 碳气凝胶的孔径集中分布在 7 nm 以内, 平均孔径为 10.9 nm。

3 结 论

以对苯二酚和甲醛为原料, Na_2CO_3 作催化剂, 通过溶剂交换并进行 CO_2 超临界干燥, 首次制备出网络结构可调的 HF 气凝胶, 并在惰性气体保护下程序控制升温碳化得到碳气凝胶。所制备气凝胶的密度低、比表面积大、颗粒和孔洞大小等可通过调节 HC 比或质量百分数来控制。

参考文献:

- [1] Henke B L, Lee P, Tanaka T J, et al. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering and reflection, $E=100\sim 2\ 000$ eV, $Z=1\sim 94$ [J]. *At Data Nucl Data Tables*, 1982, **27**(1):1—5.
- [2] Letts S A, Buckley S R, Chen C, et al. Summary abstract; characterization of low-density foam materials for direct-drive laser inertial confinement fusion targets[J]. *J Vac Sci Technol A*, 1988, **6**:1896—1897.
- [3] 张栓勤, 王珏, 沈军, 等. 新型惯性约束聚变靶材料碳气凝胶研制[J]. 原子能科学技术, 1999, **33**(4):305—307. (Zhang Q Q, Wang J, Shen J, et al. Preparation for a new carbon aerogels as the target materials of laser inertial confinement fusion. *Atomic Energy Science and Technology*, 1999, **33**(4):305—307)
- [4] 郭艳芝, 沈军, 陈绍国, 等. 惯性约束聚变靶材料碳气凝胶的制备方法[J]. 原子能科学技术, 2002, **36**(4,5):324—326. (Guo Y Z, Shen J, Chen S G, et al. Preparation method of ICF target material-carbon aerogel. *Atomic Energy Science and Technology*, 2002, **36**(4,5):324—326)
- [5] 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 155—167. (Xie J X, Chang J B, Wang X M. *Infrared Spectra*. Beijing: Science Press, 2001. 155—167)
- [6] 贝拉米 L J. 复杂分子的红外光谱[M]. 北京: 科学出版社, 1975. 5—25, 73—188. (Bellamy L J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Beijing: Science Press, 1975. 5—25, 73—188)
- [7] 赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 15—65. (Zhao Y X, Sun X Y. *Spectral Identification of Organic Molecular Structure*. Beijing: Science Press, 2003. 15—65)
- [8] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1979. 172—210. (Dong Q N. *Infrared spectroscopy*. Beijing: Petroleum and Chemistry Industry Press, 1979. 172—210)

Preparation method of hydroquinone-formaldehyde carbon aerogels

WANG Jin-feng^{1,2}, WANG Chao-yang², TANG Yong-jian², GAO Tao¹, LIU Wei-min^{1,2}

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*

2. *Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)*

Abstract: Hydroquinone-formaldehyde organic aerogels with high HC ratio (10~40, molar ratio of hydroquinone to catalyst) have been prepared using sol-gel process. And carbon aerogels have been prepared by pyrolyzing the aerogels. In addition, the ingredients have been tested by the IR spectra which show the probability of the nano-porous structure. SEM pictures, specific surface areas and distribution of pore diameter have been tested to study the nano-porous structures in surface and some data before and after the pyrolyzing process have been gained: the size of the organic aerogel is 30~50 nm, that of the carbon aerogel is about 10nm, the specific surface area increases from 341.77 m²/g to 452.75 m²/g, the density increases from 0.1708 g/cm³ to 0.3356 g/cm³ respectively.

Key words: Hydroquinone; Carbon aerogel; Sol-gel method; Distribution of pore diameter; Nano-porous materials

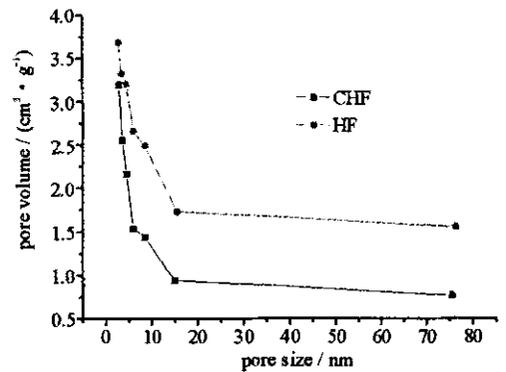


Fig. 3 Pore size distribution of HF and carbon aerogels with 40 HC ratio and 40% mass fraction

图 3 HC 比为 40 的 40% HF 气凝胶和碳气凝胶的孔径分布