

ICF 用铜基低密度气凝胶靶材料研制

杜艾¹, 李宇农^{1,2}, 周斌^{1,*}, 吴越华¹, 肖淑芳¹, 刘春泽¹, 沈军¹, 倪星元¹

(1. 同济大学 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092;

2. 井冈山大学 数理学院, 江西 吉安 343009)

摘要: 过渡金属基气凝胶是惯性约束聚变实验中靶的候选材料。以无机铜盐 CuCl_2 的醇溶液为前驱体, 采用聚丙烯酸为分散剂, 环氧丙烷为凝胶促进剂, 通过溶胶-凝胶工艺制备了柱状铜基醇凝胶。铜基醇凝胶经 CO_2 超临界流体干燥后即可得到浅绿色柱状铜基气凝胶靶材料, 材料密度为 $120\sim 150 \text{ mg/cm}^3$ 。由扫描电子显微镜对气凝胶的微结构分析可知, 该样品呈现由纳米级球形颗粒均匀堆积而成的网络结构。红外光谱、X 射线衍射图谱和 X 射线荧光光谱的结果表明, 样品结晶部分的成分主要为斜方晶 $\text{Cu}_2^+ \text{Cl}(\text{OH})_3$, 而无定形部分的成分为水合氢氧化铜。

关键词: 铜基; 气凝胶; 环氧丙烷; 聚丙烯酸

中图分类号: TL503.8

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)09-0794-05

Preparation Method of Monolithic Copper Oxide Aerogels

DU Ai¹, LI Yu-nong^{1,2}, ZHOU Bin^{1,*}, WU Yue-hua¹,

XIAO Shu-fang¹, LIU Chun-ze¹, SHEN Jun¹, NI Xing-yuan¹

(1. *Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology,*

Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. *Department of Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)*

Abstract: The transition metal based aerogels are available for target materials of ICF. The monolithic copper oxide aerogels were prepared from copper chloride, propylene oxide and polyacrylic acid. Firstly, by using of cupric chloride solution as precursor, polyacrylic acid as dispersant and propylene oxide as accelerator, and selecting suitable mould, the columnar copper-based alcogel was made under the sol-gel process. And the proper ratio of reactants was got via the experiment. Then the columnar light-green monolithic aerogel sample was obtained by the process of aging and supercritical drying. SEM studies indicate that the sample has a network porous structure composed of uniform nano-scale spherical particles. In term of IR, XRD and XRF, it indicates that the crystal part of the aerogel is mostly orthorhombic copper chloride hydroxide and the

收稿日期: 2007-09-28; 修回日期: 2007-12-27

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2007AA804137); 教育部军品配套项目; 上海科技启明星计划项目(05QMX1454); 上海市科委纳米技术专项项目(0652nm044); 上海市科委科技攻关计划项目(055211010)

作者简介: 杜艾(1983—), 男, 湖北鄂州人, 博士研究生, 凝聚态物理专业

* 通信作者: 周斌, 电话: 021-65980228, E-mail: zhoubin863@mail.tongji.edu.cn

amorphous part is aquo cupric hydroxide.

Key words: copper-based; aerogel; propylene oxide; polyacrylic acid

近年来,惯性约束聚变(ICF)与强激光实验中靶的制备成为关注的焦点之一。人们对靶材料的选取已从简单的轻质低原子序数材料发展到较高原子序数氧化物的轻质材料。气凝胶材料作为一种多孔轻质、吸附性好的材料,非常适合用作ICF靶材料^[1]。目前,成熟的气凝胶制备工艺主要是采用有机金属醇盐为前驱体的方法^[2-5],但因其醇盐难以制备,这种方法很难适用于过渡金属气凝胶的制备。二价金属因其两键结构限制,难于交联形成三维网络结构,而其块体气凝胶的制备更成为技术难题。A. E. Gash等^[6]报道了用无机镍盐溶液与有机环氧化物反应制备镍基气凝胶的新工艺。然而,此方法制备的气凝胶结构松散,强度较低。但这种使用环氧丙烷做反应物的方法使得过渡金属基气凝胶的制备工艺简化,并使得制备相应的块体气凝胶成为可能。本工作在Gash方法的基础上,使用聚丙烯酸作为分散剂,仅使用氯化铜作为前驱体而不使用难以制备的乙醇铜,一步反应制备得到铜基醇凝胶。再经过二氧化碳超临界流体干燥,获得了结构良好、强度较高的块体铜基气凝胶。这种采用无机金属盐作前驱体、聚丙烯酸作分散剂、环氧丙烷作凝胶促进剂的方法,也可能为其它过渡金属基气凝胶及其氧化物掺杂气凝胶靶材料的制备提供新的思路。

1 实验部分

1.1 铜基醇凝胶的制备

在室温条件下,将二水合氯化铜溶解于乙醇中配成浅绿色溶液,滴加去离子水,再加入聚丙烯酸,充分搅拌均匀后,再缓慢滴入1,2-环氧丙烷,再次搅拌均匀后倒入模具中,静置数分钟后,产生蓝绿色凝胶,即制得圆柱状铜基醇凝胶。

1.2 块状铜基气凝胶的制备

将制得的上述铜基醇凝胶密封后,于室温条件下老化数天,或置于恒温箱中50℃下老化数小时,凝胶颜色不断变浅,最终变成浅蓝绿色。将老化后的样品用乙醇浸泡约1周,老化

期间,至少更换乙醇4次。最后,进行二氧化碳超临界流体干燥。干燥完全后,可得到浅蓝绿色圆柱状铜基气凝胶样品。

1.3 样品的表征

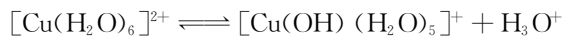
样品的密度通过称重法测得。用Philips-XL30FEG型扫描电子显微镜分析铜基气凝胶样品的孔洞及组成材料的颗粒大小和形貌,用Rigaku D/max2550VB3+/PC型X射线衍射仪进行粉末样品的结晶成分分析,用Bruker-TENSor27型傅里叶红外分光光度计镀膜制样获得样品的红外图谱,用Bruker AXS-SRS3400型X射线荧光光谱仪检测样品的元素质量比。

2 结果与讨论

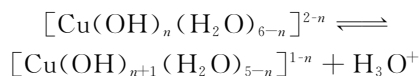
2.1 铜基气凝胶的制备原理

实验主要分为溶胶-凝胶工艺过程和CO₂超临界流体干燥工艺过程。在溶胶-凝胶阶段,铜基醇凝胶的制备原理是采用聚丙烯酸分散铜的水合离子,添加环氧丙烷促使铜的水合离子向分解出氢氧根的方向反应而形成由水合氢氧化铜组成网络的凝胶。

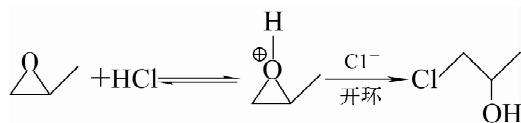
在溶液中,无机金属盐易形成相关的配合物离子,在铜的乙醇与水的混合溶液中的主要离子型态为水合铜离子,即[Cu(H₂O)₆]²⁺。水合金属离子在溶液中存在水解反应,水合铜离子的水解平衡反应为:



[Cu(OH)(H₂O)₅]⁺存在多级分解,可得一系列铜的配位离子,即:



在铜盐水溶液中,主要含有铜的水合离子及少量的HCl,当添加环氧丙烷后,可与无机酸发生开环亲核加成反应,消耗铜盐水解平衡反应的产物HCl,使平衡向生成水合氢氧化铜的方向移动。环氧丙烷的开环反应^[7]为:



当平衡向生成水合氢氧化铜离子的方向移动后,将形成以水合氢氧化铜为骨架的网络,网络的生长和交联导致生成铜基醇凝胶。将所得到的醇凝胶经老化和替换处理并进行超临界流体干燥后,即可获得块状铜基气凝胶。

2.2 醇凝胶的制备研究

1) 铜源的选择

合适的铜源应满足以下 3 个条件:易于凝胶;所含的基团必须稳定,不易发生分解和其它反应;能通过简单的处理而去除。硫酸铜等铜盐因含有不易处理的基团而未被采用。实验选择的铜源主要是氯化铜和硝酸铜。两者的对比表明,前者比后者易于凝胶,所以,选择 CuCl_2 作为铜源。

2) 反应物添加顺序的影响

反应物的添加顺序对反应有较大影响。例如,水和乙醇的添加顺序不可颠倒。氯化铜在水中的溶解度大,在乙醇中的小,若先加水后加乙醇,则出现分层而不能形成均匀溶液;另外,聚丙烯酸(PAA)和环氧丙烷的添加顺序也不可颠倒,环氧丙烷添加后,因铜离子迅速水解而来不及形成凝胶业已产生了沉淀,即使改变添加速度和降低反应温度也不易实现凝胶,而先添加分散剂 PAA 则较易产生均匀凝胶。

3) 反应物加入量的影响

乙醇添加量的影响主要是对反应物浓度的改变,乙醇添加量越大,凝胶时间越长。去离子水一方面起到铜离子水解反应物的作用,加入量大,则加速水解反应,从而可使凝胶时间减短;另一方面,水又是反应物的溶剂,影响反应物浓度,且水是聚丙烯酸产生游离羧基时的反应产物,水的加入量越大,凝胶时间越长。实验结果表明,随着水加入量的增大,两方面作用的总效果使得凝胶时间增长。因此可见,水的溶剂作用占主导作用。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,对应于 7.8 mmol 的二水合氯化铜(下同),当无水乙醇和去离子水的添加量分别为 12.5 和 5 mL 时,凝胶时间为数分钟,两者的加入量较为适宜。

PAA 的加入量对反应的影响显著(表 1)。由表 1 可知,PAA 的加入量越大,凝胶时间越长,越不易产生凝胶;反之,PAA 的添加量小时,凝胶迅速,凝胶颗粒感更强。出现这种现象的主要原因可能是易溶于乙醇与水混合溶液的

PAA 由其长链提供空间位阻,使铜的水合离子得以分散。未添加 PAA 时,水合铜离子很快缩聚为铜的氢氧化物的共沉淀物以及水合氢氧化物沉淀物;当 PAA 添加较少时,分散不足的水合铜离子迅速形成凝胶,并在局部区域形成较大颗粒;当 PAA 添加量很大时,PAA 的位阻效应过大,使水合铜离子难以聚合成凝胶。考虑到凝胶均匀性,分散剂 PAA 的最佳加入量为 $2\sim 3\text{ mL}$ 。在此条件下形成的凝胶较为均匀。

作为凝胶促进剂的环氧丙烷的添加量过少时,凝胶时间过长,甚至难以凝胶;添加过多时,则凝胶过快而使得凝胶不均匀。实验表明,添加 2 mL 环氧丙烷的效果最佳。

表 1 PAA 加入量对凝胶生成的影响

Table 1 Effect of added PAA amount on aerogel formation

PAA 添加量/mL	凝胶生成情况
0	即刻生成浅绿色沉淀
1	10 s 生成蓝绿色凝胶
3	3 min 生成蓝绿色凝胶
5	未见凝胶生成

2.3 样品的表征

1) 样品的密度与外观

经二氧化碳超临界流体干燥后的铜基气凝胶样品为结构完整、浅蓝绿色圆柱体,直径约 10 mm ,高度约 8 mm (图 1),表观密度为 $120\sim 150\text{ mg/cm}^3$ 。

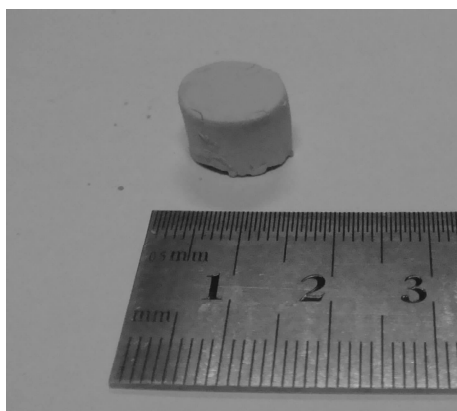


图 1 铜基气凝胶样品的照片

Fig. 1 Photograph of copper-based aerogels

2) 样品的微观形貌

SEM 分析表明,经二氧化碳超临界流体干

干燥后的铜基气凝胶初始样品为一种典型的气凝胶形貌,即呈现由纳米级球形颗粒均匀垒成三维网络结构,孔分布均匀、完整,微粒的平均粒径为 70~90 nm(图 2)。

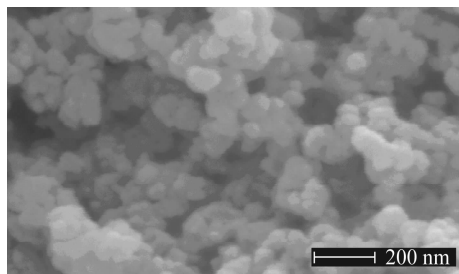


图 2 铜基气凝胶样品的微观形貌

Fig. 2 Micromorphology of copper-based aerogel

3) 样品的成分

为有效去除样品中的吸附水和小分子量有机物的干扰,加之样品易吸湿潮解,不易采用粉末制样来测试样品的红外光谱,故使用铜基溶胶,通过旋涂法在硅片上制备薄膜,并将其在 50 °C 下预干燥热处理。用所得到的薄膜样品来测试红外光谱(图 3)。由图 3 可见,铜基气凝胶样品的红外光谱中有分散剂 PAA 的主要特征峰位,其中,3 373 cm^{-1} 代表与分子内的 C=O 整合的—OH 基团,与代表着 C=O 伸缩振动的 1 710 cm^{-1} 峰位共同验证了样品存在着相隔较近的羧基基团,在分子间氢键的影响下,羧基的峰强化并宽化;1 420 cm^{-1} 处的峰则代表着水、O—H 键与氢氧根基团的伸缩振动。1 590 cm^{-1} 代表着 C=C 双键的伸缩振动;由于低聚丙烯酸中存在共轭的双键,故峰位比普通的 C=C 双键向小波数方向移动了约 30 cm^{-1} 。这说明,未经热处理的样品中含有 PAA 的典型吸收峰,而指纹区亦存在一些吸收峰,在 700 cm^{-1} 波数以下,主要为铜氧键的吸收峰,其中,667 cm^{-1} 的吸收峰对应 Cu—O(I) 的面内伸缩振动模,500 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Cu—O(II) 的伸缩振动模,而 430 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Cu—O(I)—Cu 的面外弯曲振动模^[8],说明样品中存在 Cu—O 单键。结合 3 373 cm^{-1} 处对应着水和氢氧根基团的吸收峰可知,样品中含有水合氢氧化铜。

经二氧化碳超临界流体干燥后的铜基气凝

胶样品的 XRD 图谱中包含有一些弥散衍射峰和尖锐的衍射峰。弥散衍射峰表明,该样品具有细小的纳米结构,是对其典型气凝胶结构的印证。对比标准卡片可知,尖锐的衍射峰说明样品的结晶部分主要为斜方晶 $\text{Cu}_2^+ \text{Cl}(\text{OH})_3$ 。该样品的 XRD 图像和晶面指数标注如图 4 所示。结合红外图谱分析可知,该气凝胶样品中的未结晶部分可能是缩聚的水合氢氧化铜,以分散的网络结构构成骨架。

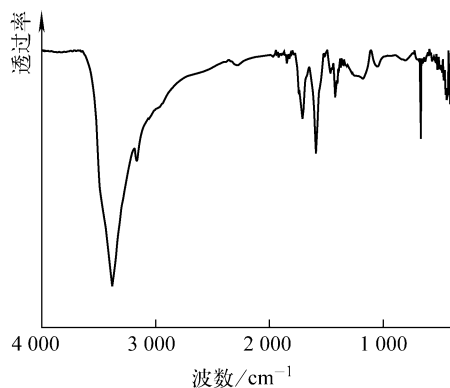


图 3 铜基气凝胶样品的红外图谱

Fig. 3 FTIR spectrum for copper-based aerogel

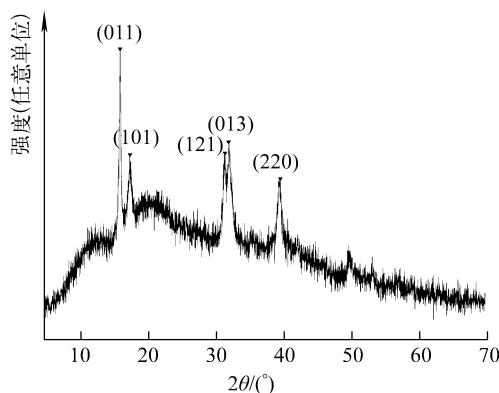


图 4 铜基气凝胶样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectrum for copper-based aerogel

半定量 XRF 测试结果显示,样品的铜、氯元素质量比为 21.5 : 3.81,换算成元素摩尔比则为 3.15 : 1,远大于 $\text{Cu}_2^+ \text{Cl}(\text{OH})_3$ 分子中的铜、氯摩尔比 2 : 1,说明该样品中的铜元素除了形成 $\text{Cu}_2^+ \text{Cl}(\text{OH})_3$ 外,还形成了其它结构的物质,该物质可能是缩聚的水合氢氧化铜。

3 结论

在室温条件下,当 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、乙醇、去离子水、PAA 和环氧丙烷的比例为 7.8 mmol : 12.5 mL : 5 mL : 3 mL : 2 mL 时,通过溶胶-凝胶和 CO_2 超临界流体干燥工艺,可获得强度较高、结构均匀的铜基气凝胶,密度为 $120 \sim 150 \text{ mg/cm}^3$ 。构成该材料的微粒为 $70 \sim 90 \text{ nm}$ 的球体,孔洞与颗粒分布均匀。样品结晶部分的成分为斜方晶 $\text{Cu}_2^+\text{Cl}(\text{OH})_3$,而无定形部分主要为水合氢氧化铜。通过选择模具,可制备出不同形状的铜基气凝胶材料。

参考文献:

- [1] 周斌,沈军,吴广明,等. 气凝胶的制备及其在惯性约束聚变实验中的应用[J]. 原子能科学技术, 2004,38(增刊):125-128.
ZHOU Bin, SHEN Jun, WU Guangming, et al. Preparation of aerogels and application in inertial confinement fusion experiments[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2004, 38 (Suppl.): 125-128(in Chinese).
- [2] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127: 741.
- [3] KISTLER S S. Coherent expanded-aerogels[J]. Journal of Physical Chemistry, 1932, 36(1): 52-64.
- [4] 沈军,王珏,甘礼华,等. 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 气

凝胶及其特性研究[J]. 无机材料学报,1995,10(1):69-75.

SHEN Jun, WANG Jue, GAN Lihua, et al. Preparation of SiO_2 aerogels with sol-gel method and the study of their properties[J]. Journal of Inorganic Materials, 1995, 10 (1): 69-75 (in Chinese).

- [5] GESSER H D, GOSWAMI P C. Aerogels and related porous materials[J]. Chemical Reviews, 1989, 89: 765-788.
- [6] GASH A E, JOE H S, RANDALL L S. Monolithic nickel(II)-based aerogels using an organic epoxide: The importance of the counterion[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 145-151.
- [7] BRADY J C, DAVID W S, ALEXANDER E G, et al. A versatile sol-gel synthesis route to metal-silicon mixed oxide nanocomposites that contain metal oxides as the major phase[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 173-181.
- [8] 胥荣,汤宏,李村涓,等. Bi系高温氧化物超导体 CuO_2 面内 $\text{Cu}-\text{O}$ 键伸缩振动的分析[J]. 光谱学与学谱分析, 1999, 19(1): 44-46.
XU Rong, TANG Hong, LI Cunjuan, et al. Analysis of $\text{Cu}-\text{O}$ bond stretching vibration in CuO_2 plane of Bi-system high temperature superconductor[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1999, 19(1): 44-46(in Chinese).