

# 对苯二酚-甲醛有机气凝胶的结构测试及性能研究

王金凤<sup>1,2</sup>, 唐永建<sup>2</sup>, 陶华锋<sup>1,3</sup>, 王朝阳<sup>2</sup>, 高涛<sup>1</sup>

(1. 四川大学原子与分子物理所, 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; 3. 电子科技大学微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054)

**摘要:**首次用溶胶-凝胶法和 CO<sub>2</sub> 超临界干燥技术制备了对苯二酚-甲醛有机气凝胶, 并经高温碳化处理得到其碳气凝胶, 测得气凝胶的比表面积由碳化前的 375.28 m<sup>2</sup>/g 增大到碳化后的 468.66 m<sup>2</sup>/g, 碳气凝胶的孔径集中分布在 15nm 以内。观察到其表面形貌, 以及碳气凝胶中存在微晶结构。研究了不同反应物配比对凝胶性能的影响, 并发现碳气凝胶具有良好导电性。

**关键词:**碳气凝胶; HF 有机气凝胶; 溶胶-凝胶法; 电导率

中图分类号: TB3; TQ31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0045-03

## Research into structural characteristic and properties of HF organic aerogels

WANG Jin-feng<sup>1,2</sup>, TANG Yong-jian<sup>2</sup>, TAO Hua-feng<sup>1,3</sup>, WANG Chao-yang<sup>2</sup>, GAO Tao<sup>1</sup>

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

2. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

3. University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** For the first time, hydroquinone-formaldehyde aerogels have been prepared by sol-gel method and CO<sub>2</sub> supercritical drying, and after high temperature carbonization the carbonized carbon aerogels are obtained. The specific surface areas of the gels increases from 375.28 m<sup>2</sup>/g to 468.66 m<sup>2</sup>/g after carbonized and its pore diameter is mostly smaller than 15 nm. Its surface appearance is observed. And there are crystallites lying in carbon aerogels. The influence of reactants proportion on properties is studied, it is also found that the electric conductivity of the aerogels is good.

**Key words:** carbon aerogels; HF organic aerogels; sol-gel method; conductance

有机气凝胶的研究如今飞速发展<sup>[1]</sup>, 其具有结构可调的纳米网络结构、大的孔洞率和比表面积等结构特性, 使其在光学、热学、电学、声学和机械性能等方面具有独一无二的性能<sup>[2-3]</sup>。碳化后的碳气凝胶不仅保留了原有的结构特性, 还具有良好的导电性, 成为继活性炭之后出现的制备大功率密度、大能量密度的新一代超级电化学双电层电容器 (SEDLCs)、细网光电管的单光子计数器、新型高效可充电电池的又一理想电极材料<sup>[4]</sup>。但迄今为止有机气凝胶的研究范围还比较狭窄, 种类有限, 研究最多的仍然是 RF 有机气凝胶, 即间苯二酚-甲醛有机气凝胶。而对苯二酚和甲醛为前驱体制备有机气凝胶的研究甚少, 甚至有些研究者认为两者根本不能形成凝胶, 有关其制备的文献尚未见报道。笔者以对苯二酚和甲醛为原料, 以一定反应物配比通过

溶胶-凝胶法和 CO<sub>2</sub> 超临界干燥工艺首次合成了对苯二酚-甲醛有机气凝胶 (简称为 HF 有机气凝胶), 随后经高温碳化处理得到其碳气凝胶 (称作 CHF 碳气凝胶), 同时借助多种测试手段对 HF 有机气凝胶及其碳气凝胶进行表征。

## 1 实验

### 1.1 有机气凝胶制备

将对苯二酚和甲醛以 1:1 的摩尔比混合, 以二次去离子水作为溶剂, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作催化剂, 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, 于 (80 ± 3) °C 下经几天反应, 生成对苯二酚-甲醛有机水凝胶。将对苯二酚-甲醛有机水凝胶切成柱状, 在丙酮中浸泡, 更换几次一直到凝胶中的水分完全被替换, 将浸泡过的凝胶进行 CO<sub>2</sub> 超临界干

收稿日期: 2005-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助 (10475069/A0506); 中国工程物理研究院面上基金资助 (20050866) 项目

作者简介: 王金凤 (1981-), 女, 硕士生; 唐永建 (1955-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事凝聚态物理材料方面的研究, 通讯联系人, 0816-2485263。

干燥,之后得到对苯二酚-甲醛有机气凝胶,称作 HF 气凝胶。

### 1.2 碳气凝胶制备

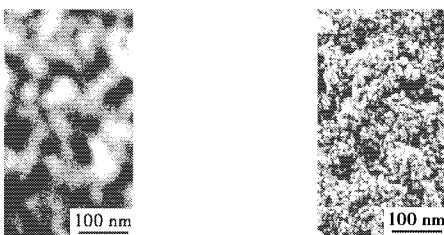
在惰性气体保护下,将对苯二酚-甲醛有机气凝胶放入碳化炉中,为了防止材料由于受热不均而开裂,应用程序控制升温,缓慢加热气凝胶到 1 050 ℃,维持 5 h,使气凝胶被均匀碳化,生成黑色碳气凝胶,文中称作 CHF 碳气凝胶。

### 1.3 测试分析

采用 BET 自动吸附仪测量气凝胶的比表面积;采用孔径分布测试仪测量气凝胶的孔径分布;采用扫描电镜 (SEM) 观测气凝胶的网络结构;采用 PW1700 型 X 射线衍射仪 (Cu K<sub>α</sub> 线,最大功率 2.7 kW) 及 Spex1403 型 Ar<sup>+</sup> 激光拉曼光谱仪 (波长 514.5 nm,功率 500 MW) 对碳结构测试;采用 BD-86 半导体电导率测量仪测量电导率;采用重量体积法测定有机气凝胶的密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征



(a) HC 比为 40 的 40% HF 气凝胶

(b) 碳气凝胶

图 1 HC 比为 40 的 40% HF 气凝胶(a)和其碳气凝胶(b)的 SEM 照片

图 1 是 HC 比(对苯二酚与催化剂的摩尔比)为 40、质量分数为 40% 的 HF 有机气凝胶及其碳气凝胶的 SEM 图像。图中白色为凝胶颗粒,黑色为孔隙。HF 有机气凝胶的网络结构较为疏松,颗粒大小为 30~50 nm。碳化后,气凝胶的网络结构基本保持不变,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,颗粒明显变小,大小约为 10 nm。导致变化的原因可能是碳化过程中有机气凝胶失去碳氧,产生了有机小分子的挥发,网络骨架收缩,同时增加了许多微孔。

图 2 为 HC 比为 40 的 40% HF 气凝胶和碳气凝胶的孔径分布,比表面积从碳化前的 375.28 m<sup>2</sup>/g 增大到碳化后的 468.66 m<sup>2</sup>/g,并且看到, HF、CHF 气凝胶的孔径分布范围也不同, HF 气凝胶的孔洞大小从

几纳米到几十纳米,分布范围较宽,而 CHF 气凝胶集中分布在 15 nm 以内,分布明显变窄,这与 SEM 照片的结果是一致的。

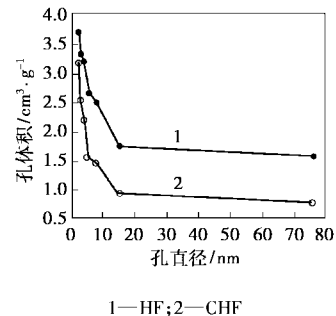
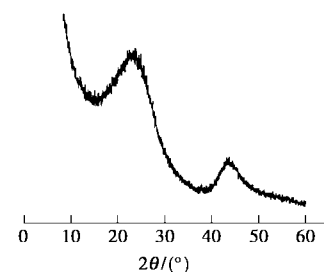


图 2 RC 比为 40 的 40% HF 气凝胶和碳气凝胶的孔径分布



HC 比 40;  $\rho_m = 0.2208 \text{ g/cm}^3$

图 3 CHF 气凝胶的 X 射线衍射谱

图 3 为 CHF 的 X 射线衍射谱,明显看到有 2 个宽的漫散射峰,说明有较小晶粒的碳存在,借助晶粒度致宽的 Scherrer 公式<sup>[5]</sup>计算 2 个宽峰的晶粒度的大小,分别为 1.397 nm 和 1.950 nm。碳化过程中生成了不同晶面优先生长的 2 种晶粒,尽管并未扣除一起致宽因素带来的影响,但结果仍很明显。

### 2.2 性能测试

#### 2.2.1 反应配比对凝胶性能的影响

气凝胶是由纳米超细颗粒或高聚物分子构成的多孔性固态材料,其杨氏模量、热导率、折射率、电导率均与其宏观密度成标度关系<sup>[6]</sup>。针对反应物配比与气凝胶的宏观密度进行研究,数据见表 1。结果说明催化剂的浓度和反应中溶质的质量分数都对对苯二酚-甲醛有机气凝胶及其碳气凝胶的宏观密度有直接影响:在其他条件不变的情况下,气凝胶密度随着催化剂浓度的增加而降低,随着溶质质量分数的增大而增大。另外还看到碳化后气凝胶的质量损失比均为 50% 左右,气凝胶的体收缩比比质量损失比稍大。这可以解释气凝胶的密度在碳化过后都有所增大这一现象,分析原因为碳化过程中有机小分子挥发导致凝胶孔隙率增大和凝胶体积变小所致。

表1 对苯二酚-甲醛有机气凝胶及碳气凝胶的性能对比

编号	种类	HC比	质量分数/%	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	碳化收缩比/%	碳化失重比/%
1	气凝胶	40	40	0.2208		
2	碳气凝胶	40	40	0.2284	55.52	53.97
3	气凝胶	20	40	0.3036		
4	碳气凝胶	20	40	0.3443	54.01	47.84
5	气凝胶	10	40	0.5547		
6	碳气凝胶	10	40	0.6032	52.54	48.39
7	气凝胶	10	20	0.2058		
8	碳气凝胶	10	20	0.2131	53.70	51.17

## 2.2.2 电导率的测量

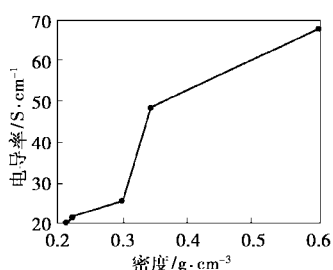


图4 CHF碳气凝胶的密度-电导率关系曲线

实验中发现, HF有机气凝胶是一种绝缘体, 而碳化后表现出良好的导电性, 并发现其电导率与碳气凝胶的密度有某种关联。图4是CHF碳气凝胶的密度-电导率关系曲线。由图中可见, CHF碳电导率可达石墨(500 s/cm)的4%~13%, 随着CHF碳气凝胶的密度增大其电导率也随着增大, 这说明CHF碳气凝胶的电导率与密度也应该满足一般碳气

凝胶所满足的标度定律, 即  $\sigma \propto \rho^t$  (式中  $\sigma$  为电导率,  $\rho$  为质量密度,  $t$  为标度参量,  $t > 0$ )。

## 3 结语

以对苯二酚和甲醛为反应前驱体, 以  $Na_2CO_3$  为催化剂, 通过溶胶-凝胶法、溶剂交换和  $CO_2$  超临界干燥过程首次制备出了 HF 有机气凝胶, 并在碳化作用下得到了 CHF 碳气凝胶。碳化后的 CHF 气凝胶与碳化前相比, 其质量损失为 50% 左右, 体收缩比要比碳化失重比稍大, 碳化后表观密度都有些增大; HF 气凝胶的表观密度与催化剂浓度成反比关系, 与凝胶的质量分数成正比关系; 在制备过程中可通过改变反应物和催化剂的摩尔比等工艺条件控制 HF 及 CHF 有机气凝胶的密度和孔径分布。CHF 气凝胶又具有良好的导电性, 并且可以通过控制反应条件调节其孔径大小, 能够满足作为电极材料的要求。

## 参考文献

- [1] 吴丁才, 张淑婷, 符若文. 炭气凝胶及其有机气凝胶前驱体的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(5): 473-480.
- [2] 陈龙武, 甘礼华. 气凝胶[J]. 化学通报, 1997, 60(8): 21-27.
- [3] 蒋伟阳, 王珏, 沈军, 等. RF气凝胶的性能测试和应用研究[J]. 同济大学学报, 1997, 25(2): 247-251.
- [4] 蒋伟阳, 王珏, 周斌, 等. CRF-一种超级双电层电容器的理想电极材料[J]. 材料导报, 1995, 9(6): 51-54.
- [5] 王英华. X光衍射技术基础[M]. 北京: 原子能科学出版社, 1991: 270-288.
- [6] 李文翠, 郭树才. 新型纳米甲酚-甲醛气凝胶的制备及表征[J]. 材料研究学报, 2001, 15(3): 333-337. ■

## 《化工新材料产品目录》

中国化工信息中心主编, 各相关专业协会支持, 《化工新型材料》编辑部承编的《化工新材料产品目录》已于近期出版。《化工新材料产品目录》为国内初次以化工新材料为主题并对化工新材料产品进行定义分类的企业和产品名录, 全面汇集化工新材料领域所涉及生产企业、营销公司及研究单位的基本机构信息与主要研究、生产及销售的产品信息。《化工新材料产品目录》收录有约2000余家企业, 近5000种化工新材料产品信息, 涉及产品包括有机硅氟材料、工程塑料及合金、特种橡胶及制品、纳米超细化工材料、功能材料、高科技纤维及复合材料、新型及专用涂料、特种胶粘剂及密封材料、电子电气用化工材料、汽车用化工材料、新型化学建材、抗菌材料等。《化工新材料产品目录》一

经出版, 除在国内发行外, 还将在各种相关展会、专业会议上大量销售, 将为关注及致力于化工新材料领域的各方人士提供一产、学、研、用一体化的信息平台, 给企业的发展带来无限商机。

《化工新材料产品目录》正文共400页, 定价: 195元/本(含邮寄费), 欢迎广大读者订阅。

《化工新型材料》编辑部联系方式:

地址: 北京安外小关街53号(100029)

电话: (010)64437113

传真: (010)64437113

户名: 北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号: 230101040001610

开户行: 农行亚运村支行营业室