

块状 RF 有机气凝胶的常压干燥制备及结构控制

郭康¹ 刘源¹ 陈晓红¹ 胡子君² 宋怀河¹

(1 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

(2 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

文 摘 以间苯二酚和甲醛为原料, 无水碳酸为催化剂, 在常压干燥条件下可成功制备出具有良好纳米网络结构的 RF 气凝胶。采用 SEM、比表面测量仪及孔径分布仪(BET)等测试手段对其结构进行了表征与测试。结果表明, 通过改变 R/C 可以实现有机气凝胶的颗粒直径及孔洞由纳米到微米级的连续调节。此外采用常压干燥法所得到的有机气凝胶样品具有 $321 \sim 632 \text{ kg/m}^3$ 的低密度, 其中密度为 428 kg/m^3 的样品的比表面积为 $188 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

关键词 RF 气凝胶, 常压干燥, 比表面积

Preparation of Monolithic RF Organic Aerogels by Ambient Drying and Their Control in Microstructure

Guo Kang¹ Liu Yuan¹ Chen Xiaohong¹ Hu Zijun² Song Huaihe¹

(1 State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract RF aerogels, which process good nano-network structure, were prepared by resorcinol and formaldehyde diluted in deionized water in the presence of sodium carbonate as catalyst, followed by ambient drying. The structure of the porous organic aerogels was investigated by SEM and the measurement of pore size distribution. The special surface area was determined with BET. The results showed that the structure of organic aerogels are controlled from micropore to macropore by changing the concentration of catalyst. The samples prepared by ambient drying have low density of 321 to 632 kg/m^3 , and the sample density is 428 kg/m^3 with specific surface area of $188 \text{ m}^2/\text{g}$.

Key words RF aerogel, Ambient drying, Specific surface area

0 引言

RF 气凝胶是由有机团簇构成的多孔、无序、具有纳米量级连续网络结构的新型低密度非晶固体材料^[1-2]。由于液体挥发, 凝胶的性质很不稳定, 超临界干燥工艺可将凝胶网络中的溶剂转移而不破坏凝胶的显微结构, 并由此得到一种新型纳米材料有机气凝胶。有机气凝胶的孔隙率高达 $80\% \sim 98.8\%$, 典型的孔洞尺寸为 $1 \sim 100 \text{ nm}$, 比表面积为 $200 \sim 1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

目前 RF 气凝胶的干燥一般都采用超临界干燥工艺, 但干燥容器必须承受高压, 这使得制备成本较高, 严重制约了有机气凝胶及其碳气凝胶的实际应用。与超临界干燥相比, 常压干燥设备简单、便宜, 只要技术

成熟, 即能进行连续性及规模化的大生产^[3]。

R. Saliger 等^[4]研究了在常压干燥条件下以极低的催化剂浓度, 低温下老化并且延长反应时间制备得到有机气凝胶, 所得到样品的颗粒直径在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 平均孔径达到 $7 \mu\text{m}$ 。吴丁财等^[5-6]以间苯二酚和糠醛为原料, HMTA 为催化剂, 分别以超临界和常压干燥得到有机气凝胶, 其中以常压干燥得到的样品最低密度可以达到 180 g/cm^3 ; 本文采用常压干燥成功制备出了块状的 RF 有机气凝胶并对样品的微观结构进行了表征。

1 实验

1.1 块状 RF 有机气凝胶的制备

收稿日期: 2011-09-30

作者简介: 郭康, 1987 出生, 硕士研究生, 主要从事纳米材料的研究

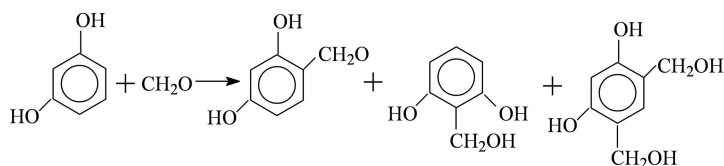
将间苯二酚和甲醛以摩尔比为 1:2 相混合,溶于一定量的去离子水中。然后,在混合溶液中加入一定量的无水碳酸钠,并在磁力搅拌下搅拌 30 min,使溶液中的溶质混合均匀,而后移入安瓿瓶中,放入恒温水浴锅内,在 85℃ 放置 5 d,然后取出水凝胶进行乙醇溶剂置换,在室温下放置 3 d,每天置换一次。将所制得的湿凝胶分别进行常压干燥和以乙醇为介质的超临界干燥,其中常压干燥为在室温下放置 1 d,50℃ 放置一天,110℃ 放置 12 h。干燥结束后便得到了 RF 有机气凝胶。

1.2 测试与表征

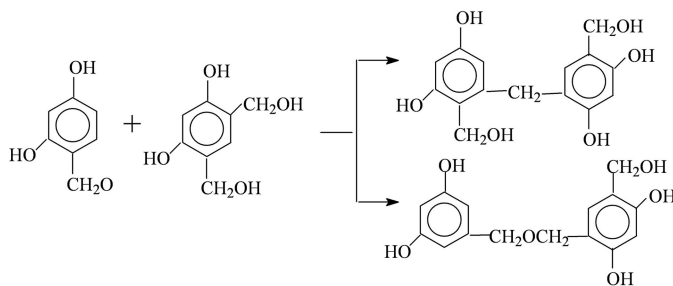
RF 有机气凝胶的表面形貌在 Zeiss Supra-55 型扫描电子显微镜上进行观察;采用 Asap2020 型 N2 吸附-脱附分析仪来测定 RF 有机气凝胶的比表面积、孔径分布及孔体积;气凝胶密度通过测量具有规则几何外形的气凝胶样品的质量和体积计算得到。

2 结果与讨论

2.1 RF 有机气凝胶形成机理



(a) 酚醛加成反应



(b) 缩聚反应

图 1 间苯二酚和甲醛有机气凝胶形成过程

Fig. 1 Formation of resorcinol-formaldehyde aerogel

2.2 催化剂浓度 (R/C) 对有机气凝胶微观结构的控制

R/C 对样品的微观结构影响极大,在实验中分别选取了 500、1 000、1 500 这三个不同的 R/C ,样品的微观结构见图 2(a) ~ (c),图 2 (d) 为 R/C 为 1 000 时以乙醇超临界干燥所得到样品的微观结构。由图可见,当 $R/C=500$ 时,其颗粒和孔径较小,并且颗粒间堆积的较密实,这主要是由于样品出现较大的收缩,孔洞发生塌陷,从而使颗粒堆积的更加密实。随着 R/C 的增大,其颗粒度和孔径都逐渐增大。此外我们还做了未

对于一般的间苯二酚 (R) 和甲醛 (F) 的 RF 型有机气凝胶,其形成过程如下(图 1)^[7]。

在 OH^- 离子作用下,间苯二酚首先形成酚盐离子,使苯环上的邻、对位氢原子活性提高,与甲醛加成形成一元酚醇和多元酚醇的混合物[图 1(a)]。

酚醇与酚或酚醇之间发生缩合脱水,使苯环之间通过次甲基或醚键连接起来[图 1(b)],与硅气凝胶形成的团簇聚集过程不同, RF 溶胶-凝胶过程经历了成核-生长和不稳定分解两个阶段历程。决定凝胶结构的主要过程发生在不稳定分解区,是交联诱发并控制的微相分离过程。在溶胶-凝胶过程中,聚合的 RF 核分子量不断增加,支化程度逐渐提高,致使混合熵减小,聚合物与溶剂的相容性降低,诱发相分离。在小分子体系中,这种不相容性会导致宏观尺度 (macro-scale) 的相分离,但在凝胶过程中,由于宏观相分离必须压缩或拉伸已支化、扭曲的聚合物链,将消耗很高的能量,因而相分离被限制在纳米尺度。

加催化剂的样品,发现其样品干燥后基本上没有收缩,并且从它的微观结构图中看出其颗粒直径及孔洞已经为微米级,因而通过调节 R/C 可以连续调节有机气凝胶的颗粒直径及孔洞由纳米到微米级。图 2(b) 和 (d) 分别为相同湿凝胶制备方法下不同干燥条件制备所得样品的微观结构,发现两者的微观结构相似,网络结构都较疏松。

图 3(a)、(b)、(c) 分别是 $R/C=500, 1 000, 1 500$ 样品的宏观照片,其中当 $R/C \leq 500$ 时,干燥后其气凝

胶为黑色,样品表面有较多裂纹;随着 R/C 的逐渐增大,样品颜色逐渐变浅, $R/C=1\ 000$ 时样品为棕黄色, $R/C=1\ 500$ 时样品为米黄色,并且在 $R/C \geq 1\ 000$ 时,样品表面基本上没有裂纹。

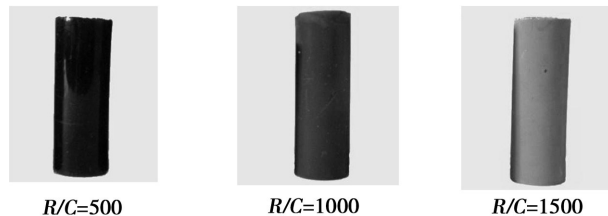
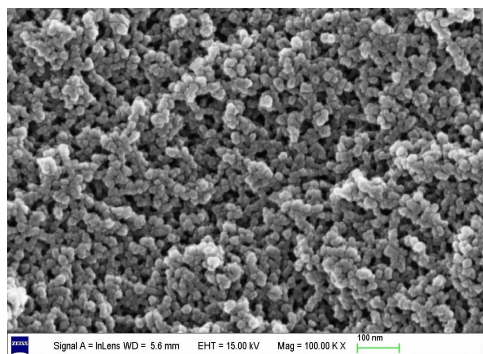
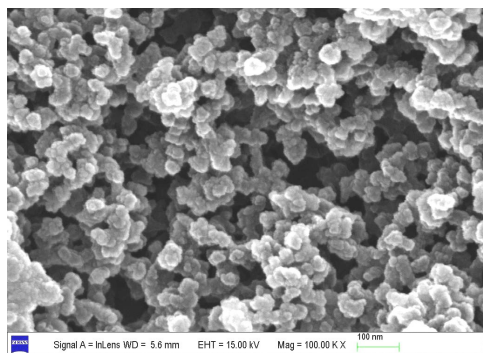


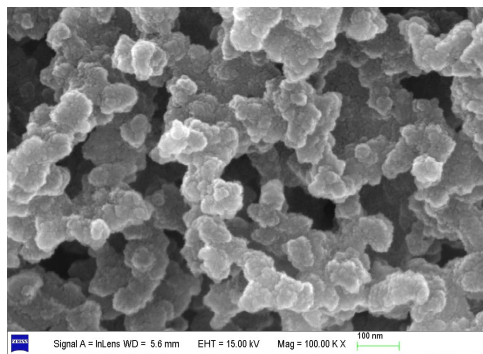
图3 不同 R/C 下试样的宏观照片
Fig.3 Macrograph of RF aerogels at different R/C ratios ($M=30\%$)



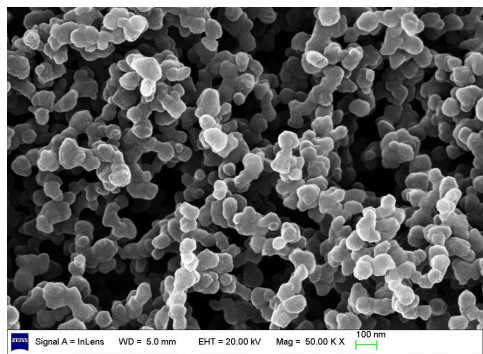
(a) $R/C=500$



(b) $R/C=1\ 000$



(c) $R/C=1\ 500$



(d) $R/C=1\ 000$;乙醇超临界干燥

图2 不同 R/C 下有机气凝胶的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of RF aerogels at different R/C ratios ($M=30\%$)

从图4中可以看出,当 $M=30\%$ 时,随着 R/C 从300增大到1500,其密度和线收缩率逐渐减少,所得到的有机气凝胶密度在 $321 \sim 632\ \text{kg/m}^3$ 内,其中在 $R/C=1\ 500$ 有最低值,其密度为 $0.321\ \text{g/cm}^3$ 。这主要是由于在常压干燥条件下,当 R/C 较小时,其颗粒和孔径都较小,未能抵抗溶剂表面张力的作用,从而导致样品发生大的收缩和开裂;随着 R/C 的增大,当 R/C 大到某个值时,其颗粒和孔径足够大能够抵抗溶剂表面张力的作用,因而基本上不会发生收缩和开裂,密度基本上也维持不变。

乙醇超临界干燥所得到样品的线收缩率为 16.6% ,密度为 $0.37\ \text{g/cm}^3$,这与相同湿凝胶制备条件下常压干燥所得到样品(线收缩率为 14% ,密度为 $0.42\ \text{g/cm}^3$)的相似,因此对于具有高的 M 值和高的 R/C 值的湿凝胶,可以采用常压干燥代替乙醇超临界干燥,从而降低了有机气凝胶的制备成本。

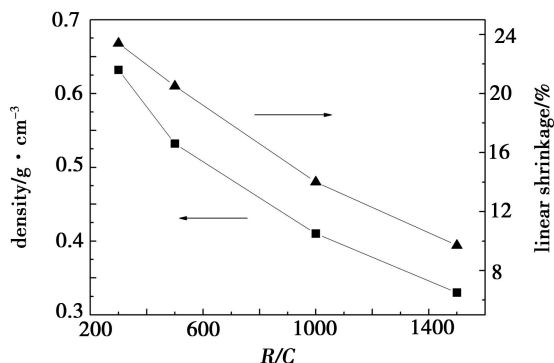


图4 不同 $R/C, M=30\%$ 下有机气凝胶的密度和线收缩率
Fig.4 Variation of linear shrinkage and density of organic aerogel ($M=30\%$)

2.3 RF 有机气凝胶的比表面积及孔径分布

选取 $M=30\%$, $R/C=1\ 000$ 的样品进行孔径分布分析,图5和图6分别为该样品的 N_2 吸脱附等温曲线和 BJH 孔径分布曲线。由图5可看出,根据 IUPAC 分类,吸附等温线属于典型的第IV类等温线,其滞留回环比较宽大,脱附曲线远比吸附曲线陡峭。说明此样品具有较宽的孔径。从图6孔径分布曲线可以看出,该

样品中孔较少,孔径主要集中在 40 ~ 70 nm。此外此样品的 BET 为 188 m²/g。

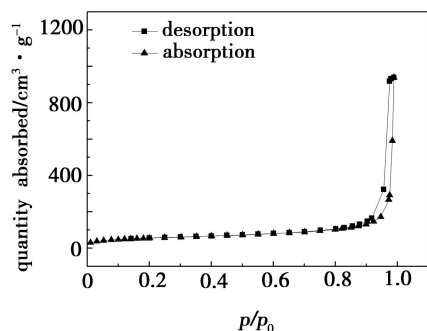


图5 有机气凝胶的吸附等温线(77 K)

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K

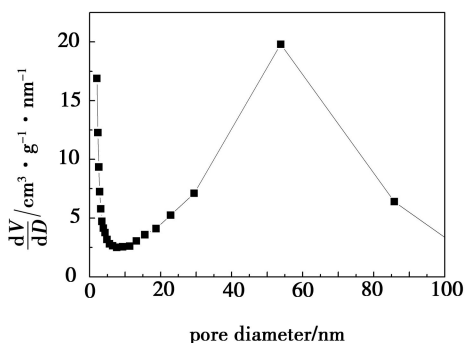


图6 BJH 孔径分布图

Fig. 6 Pore diameter plot of organic aerogels

3 结论

以间苯二酚和甲醛为原料,无水碳酸为催化剂,在常压干燥条件下可成功制备出具有良好纳米网络结构的有机气凝胶。通过调节 R/C 可以控制其纳米网络

结构,对于具有高的 M 值和高的 R/C 值所制备得到的湿凝胶,可以采用常压干燥代替乙醇超临界干燥,从而降低了有机气凝胶的制备成本,并简化了制备工艺,常压干燥所得到的有机气凝胶样品具有 321 ~ 632 kg/m³ 的低密度,其中密度为 428 kg/m³ 的样品的比表面积为 188 m²/g。

参考文献

- [1] Pekala R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde [J]. J. Mater. Sci., 1989, 24: 3221-3227
- [2] Mayer S T, Pekala R W. The aerocapacitor: An electrochemical double-layer energy-storage device [J]. J. Electrochem. Soc., 1993, 140(2): 446-451
- [3] 周小春. 常压干燥溶胶-凝胶法 SiO₂ 气凝胶制备和表征 [D]. 南昌大学, 2005
- [4] Saliger R, Bock V. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 221: 144-150
- [5] Wu Dingcai, Fu Ruowen. Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying [J]. Carbon, 2004, 42: 2033-2039
- [6] Wu Dingcai, Fu Ruowen. The preparation of carbon aerogels based upon the gelation of resorcinol-furfural in isopropanol with organic base catalyst [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004; 336: 26-31
- [7] 秦国彤, 李文翠, 郭树才, 等. 气凝胶结构控制 [J]. 功能材料, 2000, 31(1): 26-28

(编辑 任涛)

《宇航材料工艺》特约稿件写作要求

- 1 综述、计算材料学、新材料新工艺、测试分析、工程实践、专论等均可,综述性稿件字数控制在 7000 字以内,研究性论文控制在 5000 字以内。提交稿件同时附保密审查证明和论文著作权转让书。
- 2 论文正文分栏排版,成品尺寸 210mm×297mm,版心 174mm×253mm;插图半栏尺寸 80mm×50mm,通栏尺寸 160 mm×100mm;《》量和单位参照 GB 3100-3102-1993;参考文献参照 GB/T 7714-2005。
- 3 论文排版格式请参见期刊网站(<http://www.yhclgy.com>)“知识窗”的“科技论文撰写要求”