

# 新型碳气凝胶的制备及表征

何蕊,刘振法

(河北省科学院能源研究所,河北石家庄 050081)

**摘要:**以氨水作为间苯二酚和甲醛反应的催化剂,经溶胶-凝胶制备有机气凝胶,再经过常温常压干燥、高温碳化形成碳气凝胶。采用X射线衍射、比表面仪、扫描电镜能谱分析仪对样品进行表征。结果表明:以氨水为催化剂所得碳气凝胶比表面积在 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 左右,呈现连续颗粒状。

**关键词:**碳气凝胶;催化剂;氨水

中图分类号:O648 文献标志码:A

## Synthesis and characterization of carbon aerogel

HE Rui, LIU Zhenfa

(Hebei Provincial Institute of Energy Resources, Hebei Academy of Sciences, Shijiazhuang Hebei 050081, China)

**Abstract:** Carbon aerogels are prepared by sol-gel process via reaction of resorcinol and formaldehyde with ammonia water as catalyst and afterward ambient drying followed by carbonization. The structure of products is characterized by X-ray diffraction, gas physisorption, scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. Results indicate that the carbon aerogels with ammonia as catalyst show a coarser surface, and its specific surface area is about  $900\text{ m}^2/\text{g}$ , presenting continuous granular.

**Key words:** carbon aerogel; catalyst; ammonia

碳气凝胶是一种由高聚物分子构成的多空非晶凝聚态材料,可以用在力学、热学、光学及声学等方面,具有独特的性能和用途。高的比表面积和可控的孔径大小,使其可作为吸附剂用在污水处理、海水淡化等方面<sup>[1-6]</sup>。另外,碳气凝胶具有密度低、导电性优良等性能,在新能源电池和超级电容器方面显示出广阔的应用前景<sup>[7-13]</sup>。

通常制备碳气凝胶多以碳酸钠为催化剂,经溶胶-凝胶、干燥、碳化一系列过程,形成多孔无定形结构的碳素材料。最近有研究报道了采用镁盐为催化剂,获得了球形颗粒结构的碳气凝胶<sup>[14]</sup>。计亚军等研究了以氢氧化镁为催化剂获得的碳气凝胶 TEM 图呈现大面积虫蚀形态,以醋酸镁为催化剂得到的碳气凝胶呈现连续粒状<sup>[15]</sup>。可见催化剂的种类对于碳气凝胶的结构有一定的影响。碳酸钠、氢氧化镁等碱性物质都含有金属离子,而金属离子在碳气凝胶中的分散性受到诸多因素限制,有时可能出现堵塞孔道的现象,而氨水属于弱碱性物质,不含金属离子,可避免上述情况的发生。笔者以氨水为催化剂,研究碳气凝胶的微观结构及性能。

## 1 实验方法

### 1.1 仪器和试剂

仪器:比表面仪(ASAP2420,美国麦克仪器公司提供);扫描电镜(日立 S-570 型扫描电子显微镜);X射

收稿日期:2012-10-15;修回日期:2012-11-16;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省科技支撑计划项目(12215120D)

作者简介:何蕊(1981-),女,河北石家庄人,硕士,主要从事材料、电化学方面的研究。

E-mail:sjzherui2008@sina.com

线衍射(Ultimal IV, Rigaku);电子天平(BSA423S-CW 型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司提供)。

试剂:氨水(天津市标准科技有限公司提供);间苯二酚(天津博迪化工股份有限公司提供);碳酸钠(山东海化股份有限公司提供);甲醛(天津市北方天医化学试剂厂提供);丙酮(济南承恩化工有限公司提供)。

### 1.2 碳气凝胶的制备

将间苯二酚和甲醛以 1:2(物质的量比)混合,加入去离子水,调节间苯二酚和甲醛在整个体系中的质量分数为 25%。加入氨水作为催化剂,搅拌使溶液混合均匀。将混合液密封,充分反应 3 d 得到湿凝胶。将湿凝胶浸泡于丙酮中 3 d,每天换 1 次丙酮溶液以充分置换其中的水。然后在常温、常压下干燥 3 d,最后在氮气气氛的保护下高温碳化成为碳气凝胶。

### 1.3 样品的表征和性能测试

用比表面分析仪测试样品的比表面积和孔径大小,分析催化剂的量对比表面和孔径的影响,用扫描电镜、能谱分析、X 射线衍射仪观测凝胶的微观结构。

## 2 结果和讨论

### 2.1 碳气凝胶的微观结构(SEM 分析和能谱分析)

气凝胶是一种具有纳米网络结构的多孔材料,图 1 为碳气凝胶(CRF)及气凝胶(RF)的扫描电镜图,其中图 1 a)、图 2 b)、图 1 c)是以氨水为催化剂,图 1 d)是以碳酸钠为催化剂。图 1 a)是间苯二酚与氨水物质的量比值为 250 的碳气凝胶,图 1 b)是间苯二酚与氨水物质的量比值为 250 的气凝胶,图 1 c)是间苯二酚与氨水物质的量比值为 500 的碳气凝胶,图 1 d)是间苯二酚与碳酸钠物质的量比值为 500 的气凝胶。

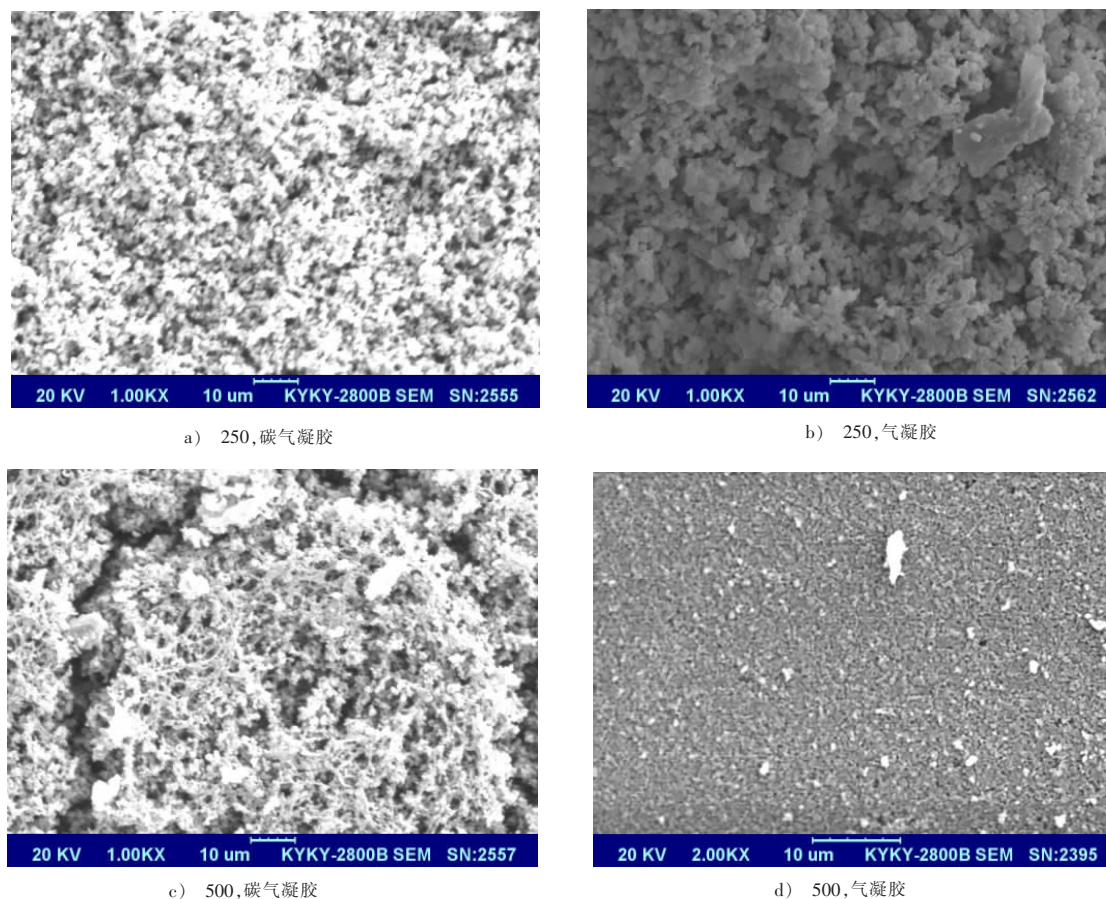


图 1 RF 和 CRF 的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of RF and CRF

分析图 1 可以看出:图 1 a)—图 1 d)形貌相差不大。对比图 1 a)和图 1 b)可以发现,碳化后与碳化前比较,碳化后孔洞变小,网络结构变细,这是由于碳化过程中气凝胶网络上失去氢和氧所导致的,但经碳化后网

络并没有塌陷,碳气凝胶完全保留了气凝胶的网络结构。对比图 1 a)和图 1 c)可以看出,反应物的量相同时,间苯二酚与催化剂的物质的量比值越大,即催化剂物质的量越小,构成网络的颗粒尺寸越大,这是因为随着催化剂物质的量的减少,反应体系中形成的活性中心数量也随之减少。

图 2 是 2 种碳气凝胶的能谱图,图 2 a)是以氨水为催化剂得到碳气凝胶的能谱图,图 2 b)是以碳酸钠为催化剂得到的能谱图。由图 2 a)可以看出,能谱图上只出现了碳、氧 2 种元素,可能是高温碳化时氮元素转化为气体跑了出来。由图 2 b)可以看出,除了碳、氧以外,钠元素在能谱图上也出现了一个小峰,说明钠元素留在了碳气凝胶内部。因为随着催化剂的减少,反应体系中形成的活性中心数量也随之减少。

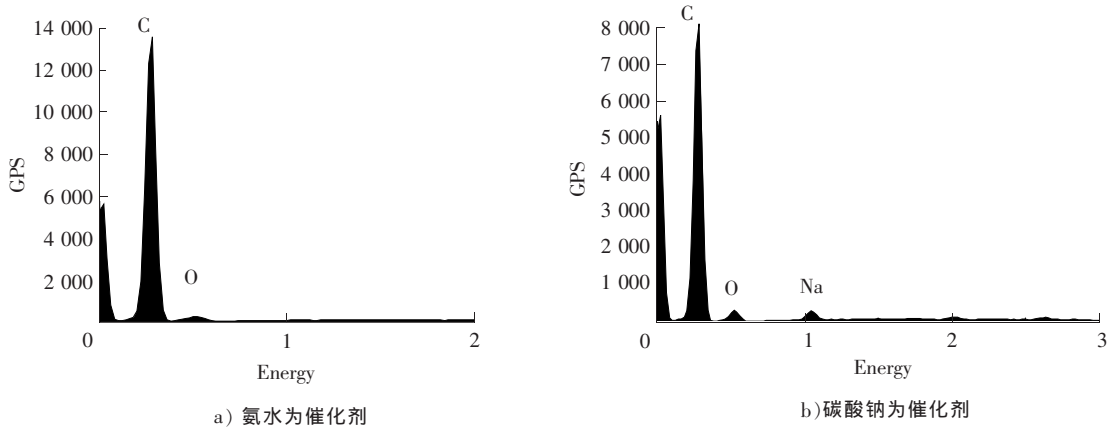


图 2 2 种碳气凝胶的能谱图

Fig. 2 Energy spectrum of carbon aerogels

## 2.2 碳气凝胶的 XRD 分析

图 3 是以氨水为催化剂制得碳气凝胶的 XRD 图。由图 3 可以看出,在  $2\theta$  为  $24^\circ$  和  $44^\circ$  处有宽的漫散射峰,说明在碳气凝胶中存在较小的晶粒碳。气凝胶经过碳化,碳气凝胶网络结构中生成了不同晶面优先生长的 2 种碳微晶,但是峰形宽泛,说明碳气凝胶粉末为非晶结构。

## 2.3 孔径分布和比表面积

碳气凝胶的孔径分布见图 4。

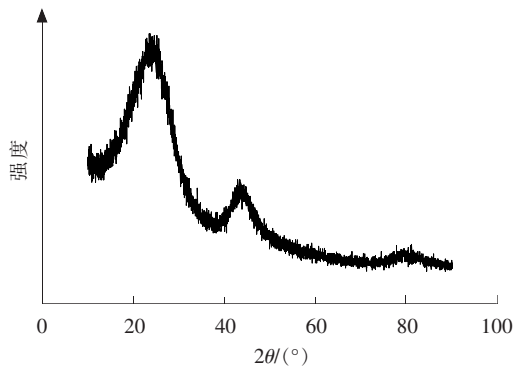


图 3 碳气凝胶的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of CRF

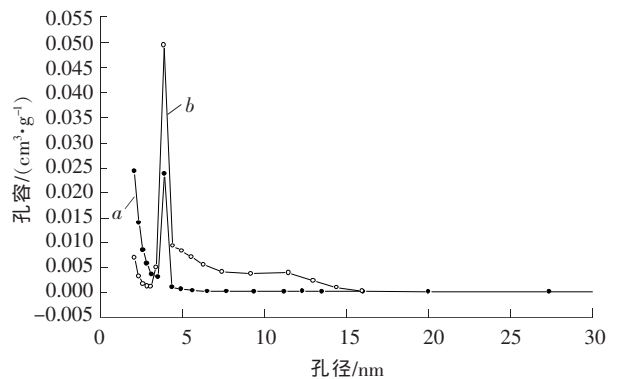


图 4 碳气凝胶的孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution of carbon aerogels

如图 4 所示,曲线 a 为以氨水催化剂得到的碳气凝胶情况,曲线 b 是以碳酸钠为催化剂得到的碳气凝胶情况。比较 2 种物质可知,孔结构分布范围差不多,基本都在  $4\sim 5$  nm,但是以氨水为催化剂所得到的碳气凝胶的孔容( $V$ )要比以碳酸钠为催化剂的小。碳气凝胶的合成条件及比表面积( $S$ )见表 1。

由表 1 可以看出,以氨水为催化剂,随着间苯二酚和催化剂物质的量比值的增加,比表面积和孔容值均增加;相同条件下,以氨水为催化剂所得的比表面积比以碳酸钠为催化剂所得的比表面积要高。

表 1 碳气凝胶的合成条件及结构参数  
Tab.1 Synthetic conditions and texture parameters of carbon aerogels

$n(\text{间苯二酚})/n(\text{催化剂})$	催化剂	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
250	氨水	939.5	0.387
500	氨水	962.0	0.401
500	碳酸钠	492.9	0.400

### 3 结 语

以氨水为间苯二酚和甲醛反应的催化剂,得到了新型的碳气凝胶,其比表面积在  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  左右,孔容在  $0.400 \text{ cm}^3/\text{g}$  左右;由扫描电镜看出碳气凝胶呈现连续粒状;以氨水为催化剂的碳气凝胶氮元素没有出现在能谱图中。

### 参考文献/References:

- [1] 韩 寒,尚海利. 节水新技术——电吸附除盐技术的发展及应用[J]. 水处理信息导报,2010,4(1):1-8.  
HAN Han,SHANG Haili. New water saving technology:Development and application of electric adsorption desalting technology[J]. Water Treatment Information Herald,2010,4(1):1-8.
- [2] HOU C H,LIANG C D,YIACOUMI S,et al. Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials[J]. Colloid Interface Sci, 2006,3(2):54-56.
- [3] ELZBIETA F, FRANCOIS B. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capaci[J]. Carbon ,2001,39(5):937-950.
- [4] 李 俊,王先友,黄庆华,等.  $\alpha\text{-MoO}_3/\text{CRF}$  复合电极的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 中国有色金属学报,2006,16(8):1 468-1 473.  
LI Jun,WANG Xianyou,HUANG Qinghua,et al. Preparation of composite electrode  $\alpha\text{-MoO}_3/\text{CRF}$  and application on super capacitor[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006,16(8):1 468-1 473.
- [5] LIU Ximiao, ZHANG Rui, ZHAN Liang, et al. Impedance of carbon aerogel/activated carbon composites as electrodes of electrochemical capacitors in aprotic electrolyte[J]. New Carbon Materials,2007,22(2):153-158.
- [6] TAPAS K, SASWATA B, CHANG E H. Preparation of functionalized praphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method[J]. Carbon ,2011,49(3):33-37.
- [7] HUANG C H,DONG R A,GU D,et al. Dual-template synthesis of magnetically separable hierarchically-ordered porous carbons by catalytic graphitization[J]. Carbon, 2011,49(1): 55-61.
- [8] 甘礼华,李光明,朱大章,等. 碳气凝胶的制备研究[J]. 高等学校化学学报,2000,21(6):955-957.  
GAN Lihua, LI Guangming, ZHU Dazhang,et al. Studies on preparation of carbon aerogels[J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2000,21(6):955-957.
- [9] 郭志军,朱 红,张新卫. 碳气凝胶的制备及结构[J]. 北京交通大学学报,2010,34(6):103-105.  
GUO Zhijun, ZHU Hong , ZHANG Xinwei. Preparation and structural changes of carbon aerogels[J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2010,34(6):103-105.
- [10] 张立锁,安 静,罗青枝,等. P(AA-co-HEA)/Ag 复合溶胶的制备及抗菌活性研究[J]. 河北科技大学学报,2012,33(2):107-112.  
ZHANG Lisuo, AN Jing, LUO Qingzhi, et al. Preparation of P(AA-co-HEA)/Ag nanocomposite sol with antimicrobial activity[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2012,33(2):107-112.
- [11] 段济远,李福勤,王 军. 基于溶胶法的  $\text{TiO}_2$  溶胶的制备[J]. 河北工程大学学报(自然科学版),2011,28(1):57-59.  
DUAN Jiyuan,LI Fuqin,WANG Jun. Preparation of  $\text{TiO}_2$  sol by sol-gel method[J]. Journal of Hebei University of Engineering(Natural Science Edition), 2011,28(1):57-59.
- [12] 魏妙丹,庞雪蕾,王 磊,等. 纳米氧化锡粉体的制备及性能表征[J]. 河北工业科技,2011,28(6):351-354.  
WEI Miaodan,PANG Xuelei,WANG Lei,et al. Preparation and characterization of nano-tin oxide powder[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2011,28(6):351-354.
- [13] 安 静,田志颖,罗青枝,等. 银/聚苯乙烯纳米复合粒子的制备与表征[J]. 河北科技大学学报,2010,31(4):303-309.  
AN Jing, TIAN Zhiying, LUO Qingzhi,et al. Preparation and characterization of silver/polystyrene nanocomposite particles[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2010,31(4):303-309.
- [14] LI W C,LU A H, SCHUTH F. The synthesis and application of mesoporous silicas materials and porous carbon[J]. Chem Mater,2005, 17(2):3 620-3 626.
- [15] 计亚军,何建平,周建华,等. 结构新颖碳气凝胶的合成及在电容器电极材料中的应用[J]. 材料科学与工程学报,2007,25(4):501-505.  
JI Yajun,HE Jianping,ZHOU Jianhua,et al. Fabrication of carbon aerogels with novel structure and its application as electrode material for capacitor[J]. Journal of Materials Science & Engineering,2007,25(4):501-505.