

文章编号: 1001-4322(2007)01-0063-04

高密度间苯二酚-甲醛碳气凝胶 ICF 靶的 制备与吸附性能研究*

黄常刚^{1,2}, 王朝阳², 唐永建², 王美丽¹, 闫红梅², 关 峰^{1,2}

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621002; 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: 以间苯二酚和甲醛为前驱体,通过改进传统制备技术解决了高密度间苯二酚-甲醛(CRF)碳气凝胶制备过程中的龟裂问题,制备出了符合 ICF 实验需要的高密度 CRF 碳气凝胶材料。分别对 CRF 碳气凝胶的元素组成和物相组成进行了鉴定,采用自动吸附仪考察了 CRF 碳气凝胶对 N_2 和 H_2 的吸附性能。结果表明:该碳气凝胶是一种由 C 元素组成的类似石墨结构的非晶固态材料,结构均匀性好,具有良好的机械加工性能,比表面积达 $676 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 7.16 nm ;氢吸附质量分数达 2.28% ,相应体积密度为 $17.83 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

关键词: CRF; 碳气凝胶; ICF; 吸附; 氢

中图分类号: TQ177; O647 **文献标识码:** A

气凝胶是一种新型的纳米材料,具有多孔、低密度、高比表面积($400 \sim 1\,100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)等特点,有连续 nm 量级 3 维网络结构,构成网络结构的颗粒直径及孔直径均为 nm 量级^[1-2]。并且热导率低、折射系数低,在热学、电学、光学等方面具有独特的性能^[3]。

有机气凝胶主要由 C, H, O 等低原子序数元素组成,加工性能比无机气凝胶好,但有机气凝胶在低温下易碎裂。而将有机气凝胶在惰性气氛中加热至 $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时转化为一种几乎纯碳的碳气凝胶^[4],碳化后不仅保持原有的纳米多孔网络结构,且低温下的机械性能不变,因而可望成为一种新型靶材料。在 ICF 靶研究中发现,结构和密度可调的有机气凝胶及其碳化产物碳气凝胶对液体氘-氚(D-T)燃料有良好的浸润能力,有着广泛的应用前景^[5]。目前,国际上已将有机气凝胶作为靶材料应用于强激光领域^[6-7]。

常规低密度 RF 气凝胶反应前驱体浓度比较低,凝胶引发阶段成核较慢,凝胶时间较长;而高密度 RF 气凝胶的反应前驱体浓度很高,凝胶引发非常快,反应引发后凝胶核急剧生长迅速形成凝胶,快速凝胶导致局部生长不均匀,使凝胶非常容易龟裂,因而要通过控制凝胶生成条件来克服凝胶生长不均匀。

本文以间苯二酚(R)和甲醛(F)为前驱体,经溶胶-凝胶、溶剂交换、超临界干燥和碳化等过程成功制备出了密度为 $782 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的 CRF 碳气凝胶,密度分布均匀;采用 X 光电子能谱和 X 射线衍射仪对其元素和物相组成进行了表征;用自动吸附仪(Autosorb-1)测定了 CRF 碳气凝胶在低温(77.4 K)、常压下的 N_2 和 H_2 吸附性能。

1 实验方法

1.1 CRF 碳气凝胶的制备

将间苯二酚溶于三重蒸馏水,按照一定比例加入甲醛和 Na_2CO_3 催化剂并搅拌溶解均匀,封装于密闭玻璃容器中置于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 超声波反应器中反应生成中间体混合物,再进一步在 3% 的三氟乙酸溶液中交联老化形成网络状体型聚合物,在超声波的作用下与丙酮进行溶剂交换^[8],经 CO_2 超临界干燥后就得到了 RF 有机气凝胶。将干燥后的 RF 有机气凝胶放入程序控温高温碳化炉在惰性 N_2 保护下,温度逐渐升至 $1\,050 \text{ }^\circ\text{C}$,并且恒温 5 h ,降至室温即得到了碳化均匀、结构完好的 CRF 碳气凝胶。

1.2 吸附脱附实验

将洁净的空样品管真空脱气 5 min 左右,回填氦气后称量样品管毛重精确至 0.1 mg ;取 30 mg 左右样品装入样品管,将样品管放入加热包,用金属加热包夹固定,再将样品管装到脱气站,脱气 10 h ,待温度降至室温

* 收稿日期:2006-09-19; 修订日期:2006-12-29

基金项目:国家自然科学基金资助课题(10475069);中国工程物理研究院基金资助课题(20050866)

作者简介:黄常刚(1980—),硕士研究生,从事气凝胶材料制备及应用研究;huangcg_2000@yahoo.com.cn.

并回填氦气后取下样品管称重精确至 0.1 mg, 减去毛重即为脱气样品的重量; 将样品管放到分析站, 并用新鲜液氮注满杜瓦瓶使样品冷却于液氮中, 启动分析软件设定好各参数并按照设置进行吸附/脱附等温线的测量。通过 N_2 吸附/脱附等温线即可分析 CRF 碳气凝胶的孔径分布、比表面积和总孔容等参数; 通过 H_2 吸附/脱附等温线可以分析 CRF 碳气凝胶的氢吸附性能。

1.3 表征

用 X 射线光电子能谱分析 CRF 碳气凝胶样品中的元素组成; 采用 X 射线衍射分析 CRF 碳气凝胶样品的物相组成; 用自动吸附仪分别测量 N_2 和 H_2 吸附/脱附等温线分析样品的吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 凝胶结构的控制与 CRF 碳气凝胶外观形貌

超过 $600 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的高密度 RF 气凝胶由于凝胶引发迅速而且凝胶核迅速生长使局部凝胶生长不一致, 导致凝胶非常容易龟裂而且密度分布均匀性更难控制, 凝胶结构更加致密, 溶剂交换更加困难, 碳化过程中也更容易产生裂纹。实验过程中按照常规低密度气凝胶制备方法从引发到凝胶整个过程在几 min 之内就完成了, 凝胶龟裂非常严重, 裂纹清晰, 有的凝胶几乎龟裂成小块体, 凝胶内部没有排出的气泡引起的大孔肉眼清晰可见, 而且凝胶各部分色度差别非常大, 说明凝胶结构均匀性很差。

为了解决在凝胶时产生的龟裂和密度分布均匀性问题, 加强了凝胶过程中的温度控制, 适当地降低恒温温度, 使用超声波排除反应溶液中的气泡以及加强凝胶核的分散性, 使凝胶引发阶段形成的凝胶核在溶液中均匀分布, 获得了结构均匀致密的柱形 RF 凝胶; 针对溶剂交换难的问题, 我们采取了超声波作用来提高交换速率, 结果证明高密度的 RF 凝胶由于结构致密、凝胶强度比较高, 经弱化处理的超声波对凝胶结构损伤非常小; 碳化过程产生裂纹主要通过降低升温速率、分阶段恒温的办法来解决。图 1 为经车床加工得到的 CRF 碳气凝胶柱型 ICF 靶实物放大照片。

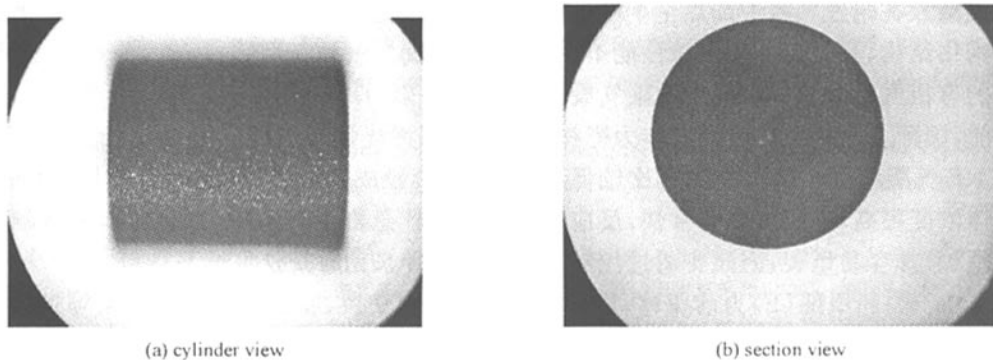


Fig. 1 ICF target of CRF carbonized aerogels with high density

图 1 高密度 CRF 碳气凝胶 ICF 靶

2.2 元素和物相组成分析

实验要求除了少量 H, O 元素以外, 碳气凝胶靶材为纯碳材料, 因此测定靶材中元素组成成分至关重要。RF 有机气凝胶反应前驱体由 C, H, O 三种元素组成, 凝胶过程中加入的 Na_2CO_3 催化剂在三氟乙酸交联老化时被洗涤除去, RF 有机气凝胶在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 碳化后几乎全部转化为纯碳的碳气凝胶。为了判断 CRF 碳气凝胶靶材中的元素组成, 作者对样品进行了 X 射线光电子能谱分析, 结果如图 2 所示。测试结果表明 CRF 碳气凝胶主要含有 C, O 元素, 以 C 元素为主, 不含 Na 元素; O 元素的出现可能是吸附空气中的水分、 CO_2 等造成的; 不含 Na 元素说明凝胶制备过程中加入的 Na_2CO_3 催化剂被完全洗涤除去。

图 3 所示为 CRF 碳气凝胶的 XRD 谱图。分析图 3 可以发现 CRF 碳气凝胶在 $2\theta=23^\circ$ 左右的特征衍射峰和 $2\theta=44^\circ$ 左右的特征衍射峰类似于石墨的特征衍射峰。因此, CRF 碳气凝胶可以看作是一种有部分结晶的类似于石墨结构的非晶固态材料。此外, XRD 谱图中没有 Na_2CO_3 的特征衍射峰进一步验证了 X 射线光电子能谱测试结果。

2.3 吸附性能

2.3.1 N_2 吸附性能

为了了解 CRF 碳气凝胶的孔结构情况, 我们采用 BET 自动吸附仪 Autosorb-1 对样品进行了 N_2 吸附性

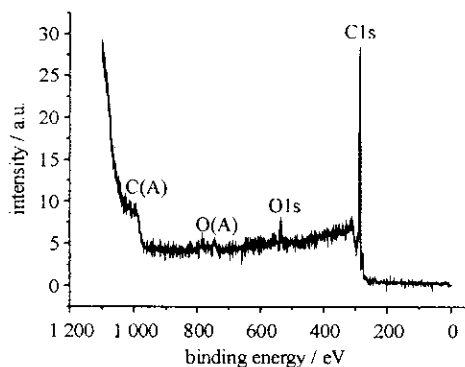


Fig. 2 XPS spectrum of CRF carbonized aerogels

图 2 CRF 碳气凝胶 XPS 谱图

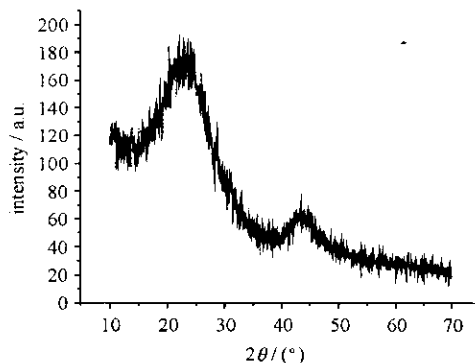


Fig. 3 XRD spectrum of CRF carbonized aerogels

图 3 CRF 碳气凝胶 XRD 谱图

能测试,测试温度为 77.4 K。表 1 所示为 CRF 碳气凝胶 N_2 吸附特性数据,图 4(a)~(c)分别为相应的 N_2 吸附等温线、DA 微孔分析曲线和 BJH 孔径分析曲线。

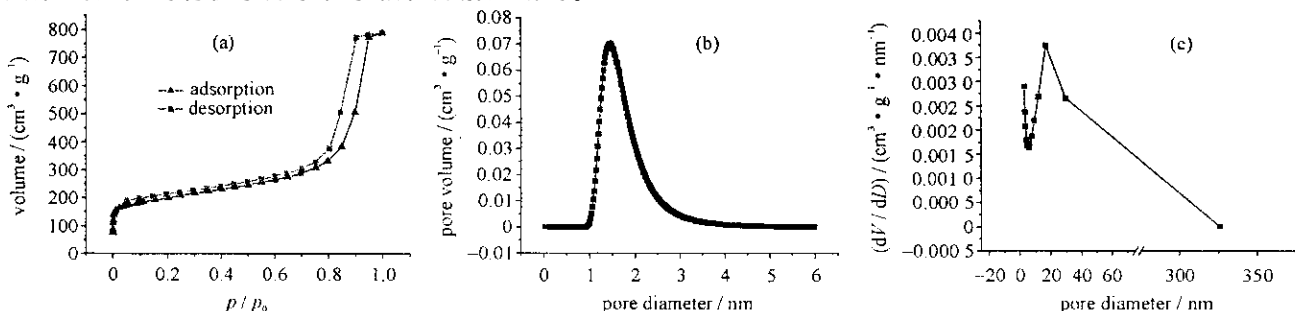
表 1 中 DR area 为微孔面积,DR volume 为微孔孔容,DA diameter 和 DR diameter 是两种不同的方法计算的微孔平均孔径。由表中数据可以看出 CRF 碳气凝胶具有比较高的比表面积和微孔面积,微孔区域孔容占总孔容的 24.38%,平均孔径在中孔区域,微孔区域平均孔径为 1.50 nm 左右。

表 1 CRF 碳气凝胶 N_2 吸附特性数据

Table 1 Adsorption characteristic data of CRF carbonized aerogels

BET surface area / $(m^2 \cdot g^{-1})$	DR area / $(m^2 \cdot g^{-1})$	total pore volume / $(cm^3 \cdot g^{-1})$	DR volume / $(cm^3 \cdot g^{-1})$	average pore diameter/nm	DA diameter /nm	DR diameter /nm
676.9	834.4	1.21	0.295	7.16	1.46	1.50

图 4(a)所示吸附等温线在相对压力较小时斜率变化缓慢,而当相对压力接近 1 时斜率急剧增加说明出现了毛细凝聚现象,因此,CRF 碳气凝胶的 N_2 吸附等温线具有微孔型吸附等温线的性质,同时还具有中孔型毛细凝聚等温线的特性^[9]。由图 4(b)可知 CRF 碳气凝胶在微孔区域孔径分布较窄,主要集中在 1~3 nm 之间,而峰值出现在 1.5 nm 左右。由图 4(c)可知 CRF 碳气凝胶具有中孔和一定数量的大孔结构,因此在相对压力接近 1 时会发生毛细凝聚现象,这可能是由于高密度气凝胶在制备过程中凝胶速率太快以及交联程度不够导致碳化时过多的有机小分子和小颗粒分解造成的。

Fig. 4 N_2 adsorption properties of CRF carbonized aerogels图 4 CRF 碳气凝胶 N_2 吸附特性

2.3.2 H_2 吸附性能

采用 Autosorb-1 自动吸附仪测定 CRF 碳气凝胶在 77.4 K 和 0.1 MPa 的氢吸附性能。图 5 为 CRF 碳气凝胶的 H_2 吸附等温线,(a)为吸附等温线,(b)为经计算转化得到的氢吸附量曲线,图中 p_0 为 0.1 MPa。

测试条件下 H_2 处于超临界状态,其吸附等温线为微孔型吸附等温线^[9]。经计算可知 CRF 碳气凝胶在 77.4 K 和 0.1 MPa 下氢吸附质量分数为 2.28%,体积密度为 $17.83 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3 结论

本文改进了 CRF 碳气凝胶的传统制备技术,通过降低凝胶温度、引入超声波技术和改变碳化温度控制程序等技术解决了高密度 CRF 碳气凝胶制备过程中的龟裂问题,制备出了符合 ICF 实验需要的高密度 CRF 碳气凝胶材料。该材料密度分布均匀,可加工性好,比表面积达 $676 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 7.16 nm;氢吸附质量

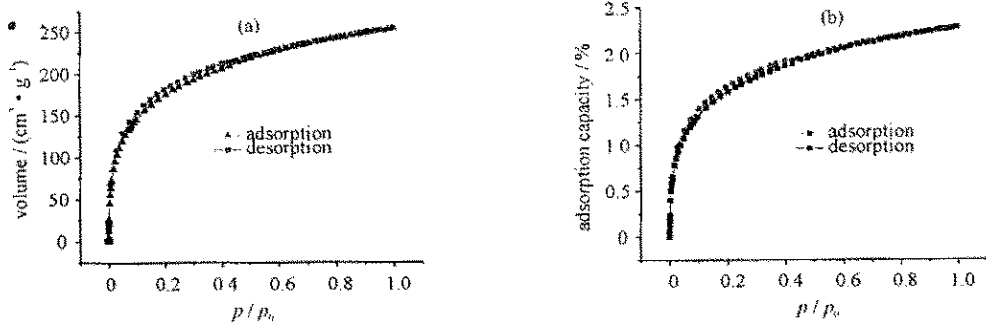


Fig. 5 H₂ adsorption properties of CRF carbonized aerogels

图5 CRF碳气凝胶H₂吸附特性

分数达2.28%，相应体积密度为17.83 kg · m⁻³。是一种以微孔和中孔分布为主的类似于石墨结构的非晶固态碳材料。实验结果为制备结构更完善的ICF靶碳气凝胶材料和进一步的ICF实验提供了实验基础。

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, Kaschmitter J L. The aerocapacitor: an electrochemical double-layer energy-storage device[J]. *J Electrochem Soc*, 1993, **140**(2):446-451.
- [3] Pekala R W, Farmer J C, Alviso C T, et al. Carbon aerogels for electrochemical application[J]. *J Non-Crystal Solids*, 1998, **225**(1):74-80.
- [4] Petricevic R, Glora M, Moginger A, et al. Skin formation on CRF aerogels sheets[J]. *J Non-Crystal Solids*, 2001, **285**(1):272-276.
- [5] 王淦昌, 袁之尚. 惯性约束核聚变[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1996. (Wang G C, Yuan Z S. Inertial confinement fusion. Hefei: Anhui Education Press, 1996)
- [6] 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 Nucl Data Tables*, 1982, **27**(1):1-5.
- [7] 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.
- [8] 王朝阳, 唐永建, 王丽莉. 有机气凝胶的超声制法[J]. *强激光与粒子束*, 2006, **18**(1):73-76. (Wang C Y, Tang Y J, Wang L L. Fabrication of organic aerogel by supersonic technique. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(1):73-76)
- [9] Yang T R. Adsorbents: fundamentals and applications[M]. New Jersey: John Wiley and Sons Inc, 2003: 8-17.

Preparation and adsorption properties of high density resorcinol-formaldehyde carbonized aerogel ICF target

HUANG Chang-gang^{1,2}, WANG Chao-yang², TANG Yong-jian²,
WANG Mei-li², YAN Hong-mei², GUAN Feng^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of
Science and Technology, Mianyang 621002, China;

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

Abstract: High density resorcinol-formaldehyde carbonized aerogel(CRF) ICF target was prepared from resorcinol and formaldehyde by improving synthesis conditions, and the cracking problem of high density CRF aerogels was solved. The elements and phase of CRF carbonized aerogels were analyzed. N₂ and H₂ adsorption properties of the aerogels were analyzed with Autosorb-1. The results show that the CRF carbonized aerogels is a kind of non-crystalline graphite-like solids mainly composed of carbon, the aerogels has homogeneous structure and excellent processable characteristic. The specific surface area and the average pore diameter of the aerogels are 676 m² · g⁻¹ and 7.16 nm, respectively. The aerogel has a favorable hydrogen adsorption with a mass percent of 2.28% and a volumetric density of 17.83 kg · m⁻³.

Key words: CRF; Carbonized aerogel; ICF; Adsorption; Hydrogen