

新型多孔碳泡沫材料的制备及其应用研究

关 磊 张力婧

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院,抚顺 113001)

摘 要 碳泡沫材料不同于常规碳材料,是一种以碳原子相互连接成为骨架结构的轻质多孔固体材料,具有新颖的结构和形貌。空腔的结构包括五边形十二面体和球形等。由于具有独特的微观结构、较高的孔体积和较大的表面积以及优良的热导率和抗压性等特点,使其在众多领域里显示出潜在的应用价值,可应用于催化剂载体材料、复合材料和电化学等领域。因此,新型的碳泡沫材料及其应用研究迅速成为碳材料研究领域的热点之一。综述了新型碳泡沫材料的制备及其应用的研究进展,探讨了碳泡沫材料制备和应用方面所面临的实际问题以及今后在实际应用中的发展趋势和前景。

关键词 碳泡沫,制备,多孔材料,进展

Progress in preparation and application of the novel porous material of carbon foam

Guan Lei Zhang Liqiang

(School of Chemistry and Materials Science, Liaoning University of Petroleum and Chemical Engineering, Fushun 113001)

Abstract The carbon foam material is different from the conventional carbon material, and is a kind of light porous solid material, which is connected with the carbon atoms to form a skeleton structure. The cavity structure includes twelve surface and spherical pentagon. Due to its unique microstructure, higher pore volume, large surface area, excellent thermal conductivity and compressive strength, it shows potential applications in many fields, such as catalyst carrier material, composite and electrochemistry. Therefore, the new carbon foam material and its application research quickly become one of the hot spots in the research field. The research progress of preparation and application of novel carbon foam materials were reviewed. The practical problems in the preparation and application of carbon foams as well as the future development trends and prospects were discussed.

Key words carbon foam, preparation, porous material, progress

碳泡沫是一种具有网络结构的多孔轻质固体材料。其碳原子以化学键相互连接,形成碳原子骨架^[1]。上世纪 60 年代, Ford 首先开发制得碳泡沫。最初,由热固性树脂热解制得的碳泡沫为骨架或玻璃态的网状结构^[2]; 90 年代,新一代碳泡沫被开发出来,主要使用沥青和煤作为前躯体材料。近年来,这种新型多孔材料引起了研究者的广泛关注。

1 碳泡沫材料的制备方法

制备碳泡沫的方法较多,其制备步骤主要有发泡、氧化、碳化和高温石墨化等。不同原料其发泡方式不同,而其他步骤大致相同。现阶段,常见的制备

原料可以分为沥青和高聚物两大类^[3]。由于原料和制备工艺的差别,碳泡沫的空腔结构存在一定差异。碳泡沫的空腔结构主要分为韧带网络型和微球型两类,主要有五边形十二面体和球形两种空腔结构^[4]。其中,五边形十二面体空腔结构的碳泡沫具有较大的孔腔和柱状韧带,但石墨化程度不高。柱状韧带相互交联,构成大量空腔。制备工艺和前躯体的不同,这种新型的多孔碳泡沫材料能够具有强度大、易加工、耐冲击、耐腐蚀、密度小和隔音吸波等特点,在众多领域中具有潜在的应用价值^[5-7]。

1.1 发泡法

目前,国内外研究者采用多种方法制备碳泡沫

材料。但是,制备过程主要集中在发泡过程。常用的发泡方法有两种:高压和常压发泡法。高压发泡是对前驱体施加压力,在固化缓慢卸压过程,制备泡沫;常压发泡是将发泡剂添加到前驱体里进行发泡。两种发泡法制得的碳泡沫节点和韧带经常产生微裂纹,从而导致较差的孔状结构。

刘明贤等^[8]采用液态酚醛树脂、正戊烷和吐温 80 分别作为前驱体、发泡剂和匀泡剂,利用卸压发泡法,在高压釜中形成酚醛树脂泡沫,然后碳化制得了碳泡沫。研究表明,该碳泡沫多孔,为无定形碳结构,密度约为 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。通过卸压速率调节碳泡沫的微观结构。 $0.05\text{MPa}/\text{min}$ 的卸压速率可以得到 $300\mu\text{m}$ 孔径的碳泡沫。其相互贯穿的孔洞接点完好,具有光滑的韧带。甘礼华等^[9]利用碳酸钠为催化剂,将原料间苯二酚和甲醛催化合成得到酚醛树脂。利用其为前驱体,在发泡剂和匀泡剂的作用下制得了碳泡沫。研究表明,该碳泡沫多孔,质轻,密度在 $0.08\sim 0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。在前驱体黏度为 $300\text{mPa}\cdot\text{s}$,合适的发泡剂和匀泡剂用量下,可以制得孔洞贯穿、韧带和接点良好的碳泡沫。商晓陈等^[10]采用氢氧化钠为催化剂,甲醛和苯酚为原材料,催化合成得到酚醛树脂。并以其为前驱体,利用物理发泡法制得酚醛树脂基泡沫。然后,经过高温碳化得到酚醛树脂基碳泡沫。研究表明,该碳泡沫强度高,质轻,孔洞完整,结构良好。比表面积在 $350\sim 750\text{m}^2/\text{g}$ 之间。碳化温度升高,碳泡沫的石墨化程度变高。Wu 等^[11]采用酚醛树脂为前驱体,硅铝酸盐作为添加剂,利用化学发泡法制得了铝硅酸盐增强碳泡沫。硅铝酸盐的添加量对碳泡沫表面的粗糙程度和结构的均匀性有较大影响。其压缩强度高于纯碳泡沫。硅铝酸盐的掺杂量达到 11% (wt, 质量分数,下同)时,碳泡沫的失重率有所下降。Zhang 等^[12]利用蛋白作为发泡剂,在常温常压下制得了碳泡沫。研究表明,该碳泡沫的密度在 $0.38\sim 0.44\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。碳泡沫具有球形空腔、连接点和韧带。其中,韧带连接空腔,并且可以提高机械强度,其压缩强度在 $0.4\sim 2.1\text{MPa}$ 之间。

1.2 模板法

Xiao 等^[13]以聚氨酯泡沫、聚酰胺酸和镍分别作为模板、碳源和催化剂,采用硬模板和催化石墨化法相结合的技术制备得到了碳泡沫。该碳泡沫的腔孔壁是由直径 $30\sim 80\text{nm}$ 的碳球原位自组装形成的。碳泡沫中的开放空腔的直径平均约为 $500\mu\text{m}$ 。热重分析表明,碳纳米球占碳泡沫质量的 85% 。

Inagaki 等^[14]以聚氨酯泡沫塑料为模板,成功制得了聚酰亚胺和碳泡沫材料。聚酰亚胺前驱体浸渍到聚酰胺酸后,在 200°C 反应生成了聚氨酯/聚酰亚胺复合泡沫,然后进行碳化和石墨化处理,形成碳泡沫。Seo 等^[15]采用热裂解有机胶体模板的方法制备得到木质素基碳泡沫。胶体的聚甲基丙烯酸甲酯微球作为模板,通过木质素、间苯二酚、甲醛通过缩聚反应形成相互交联的酚醛树脂网络。然后,经过碳化得到多孔的碳泡沫。木质素可以很好的替代间苯二酚酚醛树脂或其他酚类物质作为碳泡沫的原料。该碳泡沫的密度和孔隙率分别为 $0.37\sim 0.60\text{g}/\text{mL}$ 和 $68.5\%\sim 82.8\%$ 。

1.3 其他方法

Wang 等^[16]以中空酚醛树脂和酚醛树脂为原料,采用固化碳化法,制得了具有封闭中空球结构的树脂基碳泡沫材料。该碳泡沫堆积密度为 $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。研究结果表明,中空微球在改善碳泡沫的压缩断裂韧性和降低热导率方面起到了重要作用。其压缩断裂韧性和热导率分别为 10.93MPa 和 $0.907\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Zani 等^[17]采用脉冲激光蒸发法制得了碳泡沫。研究表明,该碳泡沫层的密度和厚度可以调控,分别在 $1\sim 1000\text{mg}/\text{cm}$ 和 $5\sim 80\mu\text{m}$ 之间。其表面均匀, $1\mu\text{m}^2$ 的区域平均孔径在 10nm 。这些数据表明,该法可以调控碳泡沫的密度、厚度以及表面的均匀性。Wang 等^[18]在低压的条件下,利用一种简单的方法制得了一种中间相沥青基碳泡沫。研究表明,在制备压力为 $0.5\sim 2\text{MPa}$ 之间时,碳泡沫的密度在 $0.514\sim 0.624\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。中间相沥青的软化点越高,其制得的碳泡沫的收缩率越低,结构取向越好,韧带和接点处的微裂纹越少,层间距越小。吕惠民等^[19]采用碳化和石墨化处理制得了一种空心微球/网络型碳泡沫材料。结果表明,该碳泡沫的韧带和空腔具有周期性,且石墨化程度较高。

2 碳泡沫材料的应用

2.1 复合材料方面

王斌等^[20]首先采用模压成型法制得酚醛泡沫。然后,在 Ar 气氛下,高温碳化得到微球型碳泡沫复合材料。研究表明,随着空心微球体积分数的提高,该复合材料由梯度式脆性断裂逐渐转变成假塑性断裂,断裂韧性得以显著改善。合适的空心微球含量可以改善碳泡沫复合材料的强度,其含量为 80% (体积分数,下同),该复合材料韧性最佳;含量为

70%,其比压缩强度高达 $43.32\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ 。Dimesso 等^[21]首次合成了含橄榄石结构磷酸铁的三维碳泡沫复合材料。将磷酸铁锂通过 Pechini 法辅助逆转多元醇法制得了锂离子电池正极材料。在 70°C 时,该三维碳泡沫浸在含锂、铁和磷酸盐的水溶液中 $2\sim 4\text{h}$ 。干燥后,在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 下,复合材料退火 $15\sim 20\text{min}$ 。结果表明,碳泡沫的表面 LiFePO_4 涂层均匀。复合材料的循环伏安曲线表明,可以通过降低退火温度来增强电极反应的可逆性。Dimesso 等^[22]报道了 LiCoPO_4 -碳泡沫复合材料的性能研究。X-射线衍射分析表明,复合材料中存在的主要晶相为 LiCoPO_4 ,次要晶相为 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 Co_2P 。复合材料的结晶形态研究表明,材料的表面有一层海绵样的针状微晶。循环伏安曲线显示还原电位的平均值为 5V ,放电比容量为 76 和 102mAh/g 。

2.2 催化剂载体方面

Velasco 等^[23]以沥青为前驱体,制得了一种碳泡沫材料。并研究了其负载 TiO_2 对苯酚的催化降解作用。研究结果表明,在紫外光照射下催化剂上苯酚的降解速率符合 Langmuir-Hinshelwood 模型。碳泡沫负载 TiO_2 催化反应的表现速率常数是 TiO_2 的 3 倍。碳泡沫的空腔比例并不高,较大的比表面积不是实现高降解率和效率的重要因素。此外,紫外光照射后溶液中可以检测出大量的邻苯二酚,说明降解效率很好。Zhang 等^[24]采用三聚氰胺泡沫直接热解法制备氮掺杂碳泡沫,在制备的过程中没有使用任何过渡金属催化剂。在氧化步骤引入氧基团,导致大量的微孔和中孔形成,提高了比表面积。该碳泡沫具有三维蜂窝网络结构,由带有微孔和中孔的碳纤维构成,比表面积超过 $980\text{m}^2/\text{g}$ 。凭借石墨化多孔结构,氮掺杂碳泡沫被证明具有优越的韧性、优良的电催化活性和耐久性好的氧化还原性。Liu 等^[25]将 PtCo 合金纳米纤维生长在碳泡沫网上制备得到负载催化剂材料。由于三维层状的微米级多孔碳泡沫的支持以及 Pt 和 Co 之间的协同效应使得 PtCo 合金纳米纤维具有优异的电催化活性(乙醇氧化反应和氧还原反应)。制得的 PtCo 合金纳米纤维显示出更多的负性电位值和较高的乙醇氧化电流密度。在 -0.6V 时,该复合材料具有较大的催化活性,是商业同类材料的 $3.44\sim 6.34$ 倍。具有如此高的电催化性能的 PtCo 纳米纤维是乙醇氧化和氧还原燃料电池的最佳催化剂。

2.3 电化学方面

Li 等^[26]利用双模板法制得了碳泡沫。其中,乳

液和纳米 SiO_2 作为软模板和硬模板,碳泡沫的比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$,具有双孔尺寸的分布,孔径分别为 $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 和 4.1nm 。采用电化学循环伏安法研究碳泡沫的电化学性质。研究表明,碳泡沫的循环伏安曲线显示矩形的形状,没有明显的氧化还原峰。这说明碳泡沫发生的是典型感应的吸附/脱附反应。在电流密度为 $1.0\sim 5.0\text{A/g}$ 和比电容值为 $60\sim 90\text{F/g}$ 的条件下,碳泡沫呈线性恒流充放电曲线。碳泡沫的电化学性能良好,可以作为超级电容器的电极材料。Lian 等^[27]采用氰酸酯直接热解法制备碳泡沫。结果表明,碳泡沫材料具有低密度和高孔隙率的多孔结构,同时具有较高的氮、氧含量和导电性。并且,对该碳泡沫作为电极的电化学电容器进行了研究。碳泡沫材料具有良好的电化学性能,如具有长方形的循环伏安曲线。在电流密度为 0.1A/g 时,最大比电容可达到 126F/g 。Lv 等^[28]通过一种新的基于香蕉皮的自模板法制得了分级多孔的碳泡沫。香蕉皮是在细胞壁上含有天然的多孔结构的生物聚合物,可以吸收离子和酚类化合物。在孔表面上的羧酸和羟基会与锌离子配合形成配合物。这些锌配合物与金属有机框架类似,可以作为模板。在配合物的孔隙中苯酚糠醛树脂聚合物作为补充碳源,在碳化的过程中生成多孔结构。产物具有介孔和微孔的孔道。其独特的自支撑层级结构具有高的比表面积,为电解质的渗透和运输提供了更有利的路径,是优良的超级电容器电极材料。在 6mol/L KOH 溶液中,电流密度为 1A/g 时,电极的比电容为 206F/g 。即使在电流密度为 10A/g 时,比电容仍表现出较高的数值,为 182F/g 。

2.4 其他方面

Yao 等^[29]将物理发泡法和凝胶注模技术相结合,以蔗糖/聚丙烯酰胺水凝胶为碳前驱体,凭借三维聚合物网络的相互作用制得高力学性能的碳泡沫材料。热聚合反应和碳化后,碳泡沫的高产率(理论值: 94.96%)归因于高交联度的蔗糖/聚丙烯酰胺水凝胶。此外,利用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠提高发泡能力。通过调节蔗糖的含量,可以控制碳泡沫空腔结构。碳泡沫的密度在 $0.17\sim 0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,抗压强度在 $3\sim 108\text{MPa}$ 范围内。这种方法制备的碳泡沫材料表现出断裂为主的力学行为,是纯粹的脆性断裂。Fang 等^[30]利用聚合物海绵复制法制得了碳泡沫材料。并对其微波吸收特性进行了研究。研究发现,随着碳化温度的提高,碳泡

沫材料的导电率迅速增加。此外,碳泡沫的导电性对其微波吸收性能影响较强。电导率从 0.02S/m 增加到 1.03S/m,碳泡沫的主要电磁行为从传输变成反射。碳泡沫的电导率为 0.46S/m,其它参数固定时,在整个测量频率范围(4~15GHz)之间,微波吸收性能达到最佳。在频率为 7GHz 时,其吸收值超过 8dB。碳泡沫并没有进行任何阻抗匹配的设计就可以获得较好的吸波性能。

3 结语

碳泡沫材料是一类新型的多孔碳材料,因其可以构筑出不同种类的微观结构,而具有优异的理化性质,在诸多领域具有潜在的应用价值。目前,已经通过各种方法得到的碳泡沫材料较多。但是,该类材料在制备和应用研究中,仍有较多的问题需要解决:

(1)虽然碳泡沫材料的合成技术比较成熟,一些新的制备方法不断涌现,但是,这些方法制备的碳泡沫材料的石墨化程度不高,需要在惰性气氛中进行石墨化处理。并且,这些制备方法的关键步骤是前驱体的发泡过程,该过程决定了碳泡沫材料的空腔结构,因此改善和控制发泡过程是制备技术的关键。

(2)对碳泡沫材料的结构控制还没有达到实际应用的程度,现有的碳泡沫的空腔结构主要包括五边形十二面体和球形。如何控制和调整空腔的结构和尺寸的多样化,使其具有更广泛的实用价值,是摆在研究者面前的一大难题。

(3)对碳泡沫材料应用潜力的研究和开发还不全面,比如碳泡沫作为催化剂载体常有报道,比现有的商业化产品的性能更优的例子并不鲜见,但是,转化为商业化产品还为数不多。其原因是这些优异的性质仅仅局限在实验室条件下取得的,在实际条件下的检验工作还没有展开。相信经过科研工作者的努力,对碳泡沫材料的制备及应用研究都会取得突破性进展,并将其转化成实际应用,改变人们的生活。

参考文献

- [1] Zhang L, Ma J. Processing and characterization of syntactic carbon foams containing hollow carbon microspheres[J]. Carbon, 2009, 47(6): 1451-1456.
- [2] Mehta R, Anderson D P, Hager J W. Graphitic open-celled carbon foams: processing and characterization[J]. Carbon, 2003, 41(11): 2174-2176.
- [3] Ge M, Shen Z, Chi W, et al. Anisotropy of mesophase pitch-derived carbon foams[J]. Carbon, 2007, 45(1): 141-145.
- [4] Fang Z, Li C, Sun J, et al. The electromagnetic characteristics of carbon foams[J]. Carbon, 2007, 45(15): 2873-2879.
- [5] Celzard A, Tondi G, Lacroix D, et al. Radiative properties of tannin-based, glasslike, carbon foams[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4102-4113.
- [6] Druma A M, Alam M K, Druma C. Analysis of thermal conduction in carbon foams[J]. Int J Therm Sci, 2004, 43(7): 689-695.
- [7] 马丹竹, 贾冯睿, 于凯, 等. 炼油企业延迟焦化系统炭素流分析及碳减排研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2016, 36(1): 1-6.
- [8] 刘明贤, 甘礼华, 吴方锐, 等. 酚醛树脂为前驱体制备多孔碳泡沫材料[J]. 功能材料, 2008, 39(1): 108-110.
- [9] 甘礼华, 刘明贤, 王曦, 等. 正戊烷发泡法制备多孔碳泡沫材料[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2008, 36(11): 1552-1555.
- [10] 商晓陈, 王少芬. 埋烧碳化法制备碳泡沫材料的研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011, 34(3): 49-53.
- [11] Wu X, Liu Y, Fang M, et al. Preparation and characterization of carbon foams derived from aluminosilicate and phenolic resin[J]. Carbon, 2011, 49(5): 1782-1786.
- [12] Zhang B Y, He X, Xu K Y, et al. A novel preparation of carbon foams derived from albumen[J]. Adv Mater Res, 2015, 1101(4): 75-78.
- [13] Xiao N, Zhou Y, Ling Z, et al. Carbon foams made of in situ produced carbon nanocapsules and the use as a catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene[J]. Carbon, 2013, 60(12): 514-522.
- [14] Inagaki M, Morishita T, Kuno A, et al. Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template[J]. Carbon, 2004, 42(3): 497-502.
- [15] Seo J, Park H, Shin K, et al. Lignin-derived macroporous carbon foams prepared by using poly(methyl methacrylate) particles as the template[J]. Carbon, 2014, 76(9): 357-367.
- [16] Wang B, Li H J, Li Y Y, et al. Preparation and characterization of resin-derived carbon foams containing hollow microspheres[J]. Adv Mater Res, 2014, 941-944(6): 318-323.
- [17] Zani A, Dellasega D, Russo V, et al. Ultra-low density carbon foams produced by pulsed laser deposition[J]. Carbon, 2013, 56(5): 358-365.
- [18] Wang M X, Wang C Y, Li T Q, et al. Preparation of mesophase-pitch-based carbon foams at low pressures[J]. Carbon, 2008, 46(1): 84-91.
- [19] 吕惠民, 石振海, 赵超, 等. 空心微球/网络复合型碳泡沫材料制备与机理分析[J]. 物理学报, 2010, 59(11): 7956-7960.
- [20] 王斌, 李贺军, 张雨雷, 等. 微球型碳泡沫复合材料力学性能的研究[J]. 航空工程进展, 2013, 4(3): 386-390.
- [21] Dimesso L, Spanheimer C, Jacke S, et al. Synthesis and characterization of three-dimensional carbon foams-LiFePO₄ composites[J]. J Power Sources, 2011, 196(16): 6729-6734.
- [22] Dimesso L, Spanheimer C, Jaegermann W. Influence of the annealing atmosphere on the properties of LiCoPO₄-graphitic carbon foams composites[J]. Ionics, 2013, 20(5): 621-628.