



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

刘明贤 著 甘礼华 审

碳泡沫的制备方法 及结构控制研究

Study on the Synthesis Methods and Structure
Control of Carbon Foams



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



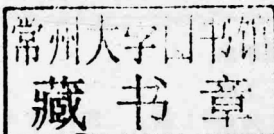
同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

刘明贤 著 甘礼华 审

碳泡沫的制备方法 及结构控制研究

Study on the Synthesis Methods and Structure
Control of Carbon Foams



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书的研究选择酚醛树脂、间苯二酚/甲醛以及芳基乙炔为碳源,探索了卸压发泡法、常压发泡法、乳液聚合法、模板法等多种方法来制备多孔碳泡沫,并优化制备参数,制备出具有不同微观结构的碳泡沫。

本书可供高等院校、科研院所的教师、科研人员、研究生和高年级本科生使用。

图书在版编目(CIP)数据

碳泡沫的制备方法及其结构控制研究/刘明贤著. —

上海:同济大学出版社,2017.8

(同济博士论丛/伍江总主编)

ISBN 978-7-5608-6887-5

I. ①碳… II. ①刘… III. ①多孔碳—发泡工艺—研究 IV. ①TM242

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 090924 号

碳泡沫的制备方法及其结构控制研究

刘明贤 著 甘礼华 审

出 品 人 华春荣 责任编辑 张智中 熊磊丽

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店、网络书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 8.25

字 数 165 000

版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-6887-5

定 价 44.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编: 伍 江

副 总 主 编: 雷星晖

编委会委员: (按姓氏笔画顺序排列)

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城	莫天伟	夏四清	顾 明	顾祥林	钱梦騄
徐 政	徐 鉴	徐立鸿	徐亚伟	凌建明	高乃云
郭忠印	唐子来	閻耀保	黄一如	黄宏伟	黄茂松
戚正武	彭正龙	葛耀君	董德存	蒋昌俊	韩传峰
童小华	曾国荪	楼梦麟	路秉杰	蔡永洁	蔡克峰
薛 雷	霍佳震				

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姍 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际,喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行,倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时,我曾以《百年同济,大学对社会的承诺》为题作了演讲,如今看到付梓的“同济博士论丛”,我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果,也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色,向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学,历经 110 年历史风云,承古续今、汇聚东西,秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,发扬自强不息、追求卓越的精神,在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行,谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今,同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才,包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生,薪火相传,将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任,她的社会责任就是融入国家的创新体系之中,成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来,以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新,对实施创新驱动发展战略作出一系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首,强调创新是引领发展的第一动力,要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略,以科技创新为核心带动全面创新,以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版110余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017年5月

前 言

碳泡沫是一种新型的多孔轻质炭材料。它以其独特的微观结构,优良的吸附性能、较低的热膨胀系数以及可调的电导、热导率等一系列显著的物理性质,在热控材料、微波吸附、超级电容器、航空航天等领域中有着十分广泛的应用前景。目前,普遍采用中间相沥青为前驱体,通过高压自发泡的方法制备碳泡沫材料。这使得碳泡沫的制备极其困难,而且制得的碳泡沫还存在结构控制欠佳,机械强度不高,表面有较多的微裂纹等缺点,严重地制约了碳泡沫的推广应用。因此,改进和优化碳泡沫的制备技术和工艺,开发新的制备技术路线,从而达到对碳泡沫结构的有效控制,这些都是碳泡沫研究中进一步深入和走向实际应用所需要解决的关键问题。

本书选择酚醛树脂、间苯二酚/甲醛以及芳基乙炔为碳源,探索了高压发泡法、常压发泡法、乳液聚合法、模板法等多种方法来制备多孔碳泡沫,优化制备参数,制得了具有不同微观结构的碳泡沫。

在第2章中,选择酚醛树脂为前驱体,以正戊烷作为发泡剂,吐温80为匀泡剂,通过在高压釜中卸压发泡的方法制备了碳泡沫材料,其密度为 $0.15 \sim 0.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。通过选择合适的卸压速率,制得了具有开

孔网络结构、孔直径约为 $300\text{ }\mu\text{m}$ 且分布较为均匀、接点完好、韧带光滑等具有良好微结构的碳泡沫。

在第 3 章中,选择以间苯二酚和甲醛为碳源,碳酸钠为催化剂合成的具有一定黏度的酚醛树脂为前驱体,正戊烷为发泡剂,吐温 80 为匀泡剂,采用常压发泡法制备了碳泡沫,所得典型样品的孔直径为 $100\sim 200\text{ }\mu\text{m}$,密度在 $0.10\sim 0.40\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间。通过控制前驱体酚醛树脂的黏度和发泡剂的用量等条件,制得了具有较好微观结构的碳泡沫。

在第 4 章中,以芳基乙炔为前驱体,硫酸为催化剂,正戊烷为发泡剂,吐温 80 为匀泡剂,通过常压发泡法制备了高机械强度的碳泡沫。所得碳泡沫密度为 $0.60\sim 1.20\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,孔径约为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。通过选择合适的制备条件如控制发泡剂的用量,催化剂的浓度及用量等,制得了韧带和接点光滑等具有良好微结构的碳泡沫。芳基乙炔聚合物泡沫炭化后的高残炭率,以及样品中良好的孔结构赋予碳泡沫较高的机械强度;所得碳泡沫的典型样品的耐压强度达到 25.8 MPa ,耐压强度/密度比为 $43.0\text{ MPa}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

在第 5 章中,以液体石蜡为油相,吐温 80 和司班 80 复配作为乳化剂,水、间苯二酚和甲醛溶液作为水相,获得了 O/W 型乳状液。以 NaOH 为催化剂,将所得 O/W 型乳状液聚合、干燥、炭化后制备了碳泡沫。通过控制制备条件,制得了具有完整孔洞和孔壁、孔直径为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 且分布比较均匀的碳泡沫材料。然而,当以氨水为催化剂时,所得碳泡沫具有完全不同的微观形貌。当间苯二酚/甲醛的质量分数高于 35.7% 时,所得碳泡沫微球状的粒子组成;当间苯二酚/甲醛的质量分数为 29.8% 时,所得碳泡沫由高度缠绕的蠕虫状粒子组成。这些微球状或者蠕虫状粒子的大小和以 NaOH 为催化剂时所得碳泡沫的孔径尺寸相仿。推断性的证据表明,以氨水为催化剂时,乳液体系发生了相变,原

来的 O/W 型乳液逐渐转变成双连续相结构或者 W/O 型乳液,相变导致形成前者还是后者则取决于乳液水相中间苯二酚/甲醛的质量分数。从分子间氢键出发,应用内聚能理论探讨了不同类型催化剂时乳液的相变机理以及不同形貌的碳泡沫的形成过程。

在第 6 章中,以间苯二酚、甲醛为碳源,非离子表面活性剂司盘 80 为模板,乙醇为溶剂制得了孔直径为 4 nm 且分布比较均匀的介孔碳泡沫材料,该碳泡沫比表面积为 $670 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。以间苯二酚、甲醛为碳源,司盘 80 和二氧化硅纳米粒子为双模板,乙醇为溶剂制得了具有分级孔结构的介孔碳泡沫材料。所得碳泡沫中同时存在 4 nm 和 10 nm 的介孔,比表面积为 $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 引言	1
1.1 概述	1
1.2 碳泡沫的制备方法综述	2
1.2.1 热分解法	2
1.2.2 溶胶-凝胶法	3
1.2.3 发泡法	3
1.2.4 模板法	8
1.2.5 高频脉冲法制备碳纳米泡沫	13
1.3 碳泡沫的应用前景	16
1.3.1 热控材料	16
1.3.2 电极材料	17
1.3.3 其他方面的应用	18
1.4 国内碳泡沫的研究现状	20

1.5 本书研究思路	21
第2章 碳泡沫的高压发泡法制备研究	23
2.1 概述	23
2.2 实验部分	24
2.2.1 主要原料及仪器	24
2.2.2 碳泡沫的制备	24
2.2.3 样品表征	25
2.3 结果与讨论	25
2.3.1 温度对酚醛树脂固化时间的影响	25
2.3.2 酚醛树脂泡沫的热重分析	26
2.3.3 碳泡沫的结构特征	26
2.3.4 卸压速率对碳泡沫微结构的影响	27
2.3.5 XRD 分析	29
2.4 本章小结	30
第3章 碳泡沫的常压发泡法制备及其结构控制	31
3.1 概述	31
3.2 实验部分	32
3.2.1 主要原料及仪器	32
3.2.2 碳泡沫的制备过程	32
3.2.3 样品表征	33
3.3 结果与讨论	33
3.3.1 碳泡沫的微观结构	33
3.3.2 前驱体黏度对碳泡沫结构的影响	34
3.3.3 发泡剂用量对碳泡沫结构的影响	37

3.3.4	匀泡剂用量对碳泡沫结构的影响	38
3.3.5	催化剂的影响	39
3.4	本章小结	40
第4章	以聚芳基乙炔为前驱体制备高强度碳泡沫	41
4.1	概述	41
4.2	实验部分	42
4.2.1	主要原料及仪器	42
4.2.2	碳泡沫的制备	43
4.2.3	样品表征	43
4.3	结果与讨论	44
4.3.1	芳基乙炔的液相色谱分析	44
4.3.2	碳泡沫的微观结构	45
4.3.3	催化剂浓度对碳泡沫结构的影响	46
4.3.4	发泡剂用量对碳泡沫的微观结构的影响	49
4.3.5	匀泡剂用量对碳泡沫的微观结构的影响	50
4.3.6	碳泡沫的 TG 曲线	51
4.3.7	碳泡沫的压缩强度	52
4.4	本章小结	53
第5章	碳泡沫的乳液法制备及其结构控制	55
5.1	概述	55
5.2	实验部分	57
5.2.1	主要原料及仪器	57
5.2.2	碳泡沫的制备	58
5.2.3	样品表征	59

5.3	结果与讨论	59
5.3.1	NaOH 对碳泡沫微结构的影响	59
5.3.2	氨水对碳泡沫微结构的影响	67
5.3.3	催化剂对乳液聚合体系结构影响的机理分析	73
5.4	本章小结	76
第 6 章	模板法制备介孔碳泡沫研究	78
6.1	概述	78
6.2	实验部分	80
6.2.1	主要原料及仪器	80
6.2.2	碳泡沫的制备	81
6.2.3	样品表征	82
6.3	结果与讨论	83
6.3.1	司盘 80 为模板制备介孔碳泡沫	83
6.3.2	司盘 80 和硅溶胶双模板制备具有分级孔结构的碳泡沫	86
6.4	本章小结	88
第 7 章	结论	90
参考文献		95
后记		113