

# 间苯二酚-甲醛树脂基碳球的可控制备与应用

周文翠,马佳慧,杨 静,贾亚茹,蔡玉荣

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

**摘 要:**以间苯二酚和甲醛为原料,利用预聚合-水热处理的两步法制备苯二酚/甲醛树脂(resorcinol-formaldehyde resin, RF)微球,考察各反应参数对树脂微球尺寸的影响,并将所制得的树脂微球经高温碳化制得碳球,将碳球用作牺牲模板制备其他中空材料。结果表明:以间苯二酚和甲醛为原材料可制备出单分散且尺寸均匀的树脂微球,其中催化剂的浓度、间苯二酚添加量、预聚合温度、乙醇/水的体积比等均会对所制得的树脂微球的尺寸产生影响;通过选择反应参数,可以使得树脂微球直径在 255~1500 nm 范围内调整;碳化后的 RF 树脂微球尺寸略有减小,球形度好,可以用作牺牲模板来制备二氧化锰和氧化锌等中空材料。通过该研究可开发出制备尺寸跨度大且单分散的 RF 树脂微球的简便方法,所得到的微球可以被转变成单分散碳球,在牺牲模板等领域具有广泛的应用前景。

**关键词:**水热法;单分散;RF 树脂微球;碳球

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2018) 03-0163-08

## 0 引 言

单分散碳球具有很好的生物相容性、化学稳定性以及低成本和可调整孔隙率等优点,在牺牲模板<sup>[1-2]</sup>、电化学<sup>[3-4]</sup>、催化<sup>[5-6]</sup>、吸附剂<sup>[7-8]</sup>等领域具有广泛的应用,发展单分散碳球的可控合成方法也成为近年来的研究热点之一。目前碳球的合成方法主要有化学气相沉积法<sup>[9]</sup>、模板法、溶胶-凝胶聚合<sup>[10]</sup>、微乳液法<sup>[11]</sup>和水热法<sup>[12-13]</sup>等。其中,利用聚合法先制备有机微球,再将微球隔氧碳化,是比较便捷的制备单分散碳球的方法之一<sup>[14]</sup>。目前已可成功制备的有机微球种类较多,包括聚苯乙烯球、聚甲基丙烯酸甲酯球、聚羟乙基甲基丙烯酸酯球等,但这些聚合物的热稳定性较差,经过热裂解处理后,残碳率较低,不能被转变成球形度很好的单分散碳球<sup>[15-17]</sup>。酚醛树脂是最早的商业合成树脂,经由苯酚和甲醛经过一步法聚合生成,具有较高的残碳率,已被用来制备纳米结构的碳材料,用作吸附剂、超级电容器、锂离子电池电极、药物输送载体和催化剂的支撑材料等<sup>[18]</sup>。但是用酚醛树脂制备单分散微球的技

术却不如其他聚合物微球的制备技术成熟,制备过程中往往需要使用模板或表面活性剂,所得有机微球尺寸分布不均匀,且多在微米量级,不能满足制备单分散、粒径均匀且尺寸可调整的碳球的使用需求<sup>[19-22]</sup>。

本研究以间苯二酚和甲醛为原料,利用预聚合然后再水热处理的两步法制备间苯二酚/甲醛树脂(Resorcinol-formaldehyde resin, RF)微球。通过调控各个工艺参数,获得平均粒径可在 255~1500 nm 范围内调整且尺寸分布均匀的单分散树脂微球,并以碳化后的微球作牺牲模板,制得氧化锌和三氧化二锰中空微球。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

实验用氨水(湖州奥特斯生物化工有限公司)、间苯二酚(杭州米克化工仪器有限公司)、无水乙醇(杭州汇普化工仪器有限公司)、含 50% 水溶液的甲醛(上海阿拉丁试剂有限公司)、氯化高铁(杭州米克化工仪器有限公司)、氯化锌(杭州米克化工仪器有限公司)、乙酸锰四水合物(杭州米克化工仪器有限

收稿日期: 2017-06-01 网络出版日期: 2017-11-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51372226);浙江省自然科学基金项目(LY16E020013)

作者简介: 周文翠(1991-),山东东营人,硕士研究生,主要从事生物医用材料和生物传感器方面的研究。

通信作者: 蔡玉荣, Email: caiyr@zstu.edu.cn

公司)、无水醋酸锌(杭州米克化工仪器有限公司),均为分析纯试剂,使用前未经进一步处理。

## 1.2 实验方法

### a) RF 树脂微球的制备

在乙醇和水的混合液中加入 25 wt% 的氨水,搅拌 1.5 h 后加入间苯二酚固体,再搅拌 30 min 后加入甲醛溶液,置于恒温箱中搅拌 24 h 完成预聚合反应;上述所得的混合物倒入聚四氟乙烯反应釜中,

在 100 ℃ 恒温箱中聚合 24 h,反应完成后用去离子水离心清洗所得到的树脂微球,并在 100 ℃ 的恒温箱中干燥,即得 RF 树脂微球。为了探讨氨水浓度、间苯二酚浓度、乙醇和水的体积比以及预聚合温度等工艺参数对 RF 树脂微球尺寸的影响,实验在固定其他参数不变的条件下,改变其中一个工艺参数,考察了该工艺参数对所得 RF 树脂微球的影响。各工艺参数设置的详细方法如表 1 所示。

表 1 不同工艺参数设定

样品	影响因素	预聚合温度/℃	氨水浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	乙醇/mL	水/mL	间苯二酚浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	甲醛/mL
1		30	0.05	16	40	0.05	0.56
2		30	0.10	16	40	0.05	0.56
3	氨水浓度	30	0.15	16	40	0.05	0.56
4		30	0.20	16	40	0.05	0.56
5		30	1.00	16	40	0.05	0.56
6		30	0.10	16	40	0.05	0.56
7	间苯二酚浓度	30	0.10	16	40	0.10	0.56
8		30	0.10	16	40	0.15	0.56
9		30	0.10	16	40	0.20	0.56
10	乙醇和水添加量	30	0.10	0	56	0.05	0.56
11		30	0.10	24	32	0.05	0.56
12		30	0.10	32	24	0.05	0.56
13	预聚合温度	30	0.10	16	40	0.05	0.56
14		45	0.10	16	40	0.05	0.56
15		60	0.10	16	40	0.05	0.56

### b) 碳球的制备

碳球的制备方法具体为:取少量树脂微球于磁舟中,在管式炉中,以 2 ℃/min 的速率升温至 900 ℃,保温 2 h 后再以 5 ℃/min 的速率降温至室温,即可得到所需碳球。

### c) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 ZnO 中空球的制备

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 ZnO 中空球的制备方法参考文献[23],具体为:配置无水乙醇和水的混合溶液 60 mL,其中乙醇/水的体积比为 3:1,取 14.7 g 乙酸锰四水合物溶于上述混合溶液中,再加入 300 mg 所制备的碳球,超声分散 15 min 后在 30 ℃ 的水浴中反应 6 h;用无水乙醇将得到的悬浮液离心清洗三次,将所得沉淀放在 80 ℃ 的恒温箱中干燥 12 h,再在 500 ℃ 的马弗炉中煅烧 2 h,得到 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中空球;用 5.5 g 无水醋酸锌替换上述反应中的 14.7 g 乙酸锰四水合物,重复上述步骤,可制得 ZnO 中空球。

## 1.3 性能分析测试

采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和马尔文激光粒度仪,对所制得的微球的尺寸及分散情况进行测定<sup>[24]</sup>;采用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪对样品结构及官能团进行测定,测定波数范围为 4000~800 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>;采用 RU-200BVH 型

X 射线衍射仪对制备的中空球的成分进行验证,扫描角度从 0°到 80°,扫描速度为 4°/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 RF 树脂微球的制备及成分表征

#### a) 氨水浓度对微球尺寸影响

RF 树脂的形成过程属于典型的羰基化合物的缩合反应,间苯二酚因其特殊的结构使得其 2,4,6 位上的电子云密度明显增大,酚羟基与甲醛首先发生加成反应,形成羟甲基官能团,随后再进一步生成酚醛树脂<sup>[25]</sup>。在该缩合过程中,各个工艺参数,包括:催化剂的量、预聚合反应、聚合反应的温度和时间等,都可影响到最终所得树脂小球的量、尺寸及均匀性等<sup>[26-28]</sup>。在本反应中,在 0.05 mol/L 间苯二酚、16/40 乙醇和水体积比的条件下,改变氨水的浓度,在 30 ℃ 的预聚合温度下预聚合 24 h 后再在 100 ℃ 的温度下聚合 24 h,氨水浓度为 0.05 mol/L,树脂微球尺寸约为 280 nm,树脂微球间发生很严重的团聚(图 1(a));随着氨水浓度的增加,树脂微球分散性变好,但其尺寸越来越大,不均匀性逐渐增大(图 1(a)—(e))。当氨水浓度从 0.05 mol/L 增至 0.1 mol/L,RF 树脂微球的尺寸从 280 nm 增加至 480 nm(图 1(b))。当氨水浓度进一步增加至 0.2 mol/L 时,RF 树脂微球的尺寸增大至 550 nm(图 1(d))。在此反应中,氨水作

为催化剂,对 RF 树脂缩合度有较大影响,当其含量较少时,RF 树脂缩合度较低,即亚甲基太少,不利于反应的快速进行和小球尺寸的快速增大。反之,氨水的含量增加时,加快反应的进行和产物的产生,因此可以制

得较大的 RF 树脂小球;但在氨水浓度增加到足够大条件下,RF 树脂微球的尺寸反而减小,本实验中氨水浓度为 1.0 mol/L,微球尺寸约为 255 nm(图 1(e)),其原因可能是由于体系中形核数量增加所导致。

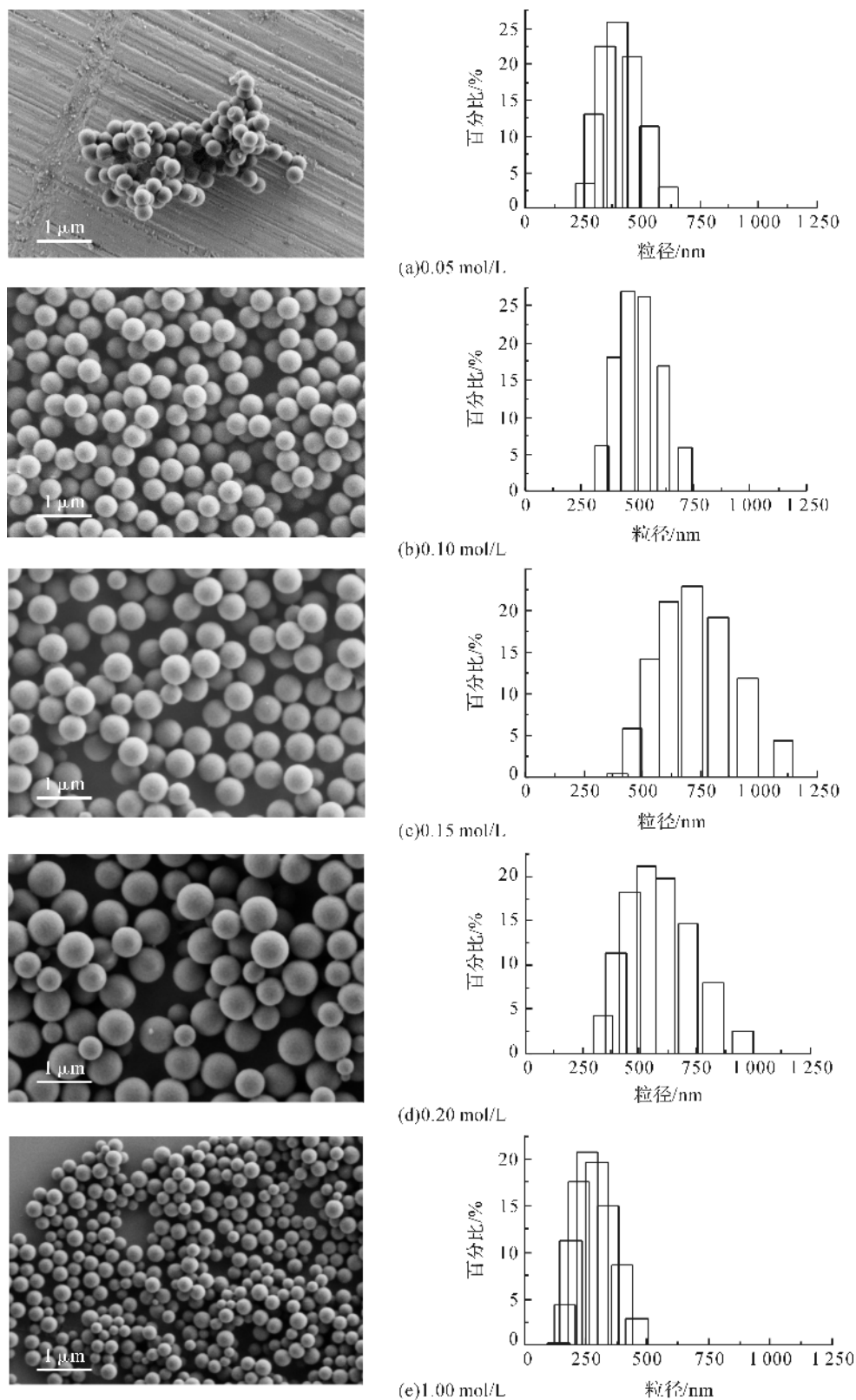


图 1 不同氨水浓度条件下制得 RF 树脂微球的 SEM 图(左)和 DLS 图(右)

### b) 间苯二酚浓度对微球尺寸影响

在聚合过程中,当体系中甲醛含量较高时,将首先形成羟甲基中间产物,再进一步缩合成缩合度较高的网状体型酚醛树脂,间苯二酚含量较高时,产生不含羟甲基的中间产物,随后再继续缩合形成线型酚醛树脂<sup>[29]</sup>。本实验在反应体系的合成条件为:氨水浓度 0.1 mol/L,预聚合温度 30 ℃,预聚合时间 24 h,聚合温度 100 ℃,聚合时间 24 h 和乙醇和水的体积比 16/40,研究间苯二酚含量对所得酚醛树脂小球的影响,结果如图 2 所示。当反应体系中的间苯二酚浓度

为 0.05 mol/L 时,所得到的 RF 树脂小球的直径约为 480 nm(图 2(a))。当间苯二酚浓度增大至 0.1 mol/L 时,RF 树脂小球直径增大至约 650 nm(图 2(b))。随着间苯二酚浓度继续增大至 0.2 mol/L 时,RF 树脂小球的尺寸也继续增大至约 1.5 μm(图 2(d)),但所得的小球出现严重团聚现象,其球形度也有下降。这是由于原料间苯二酚含量增加,有足够的反应物参与成核过程和聚合过程,生长成较大的颗粒,并且反应物浓度的增加加快反应速度,使反应的稳定性下降,导致颗粒的尺寸均匀性和球形度下降。

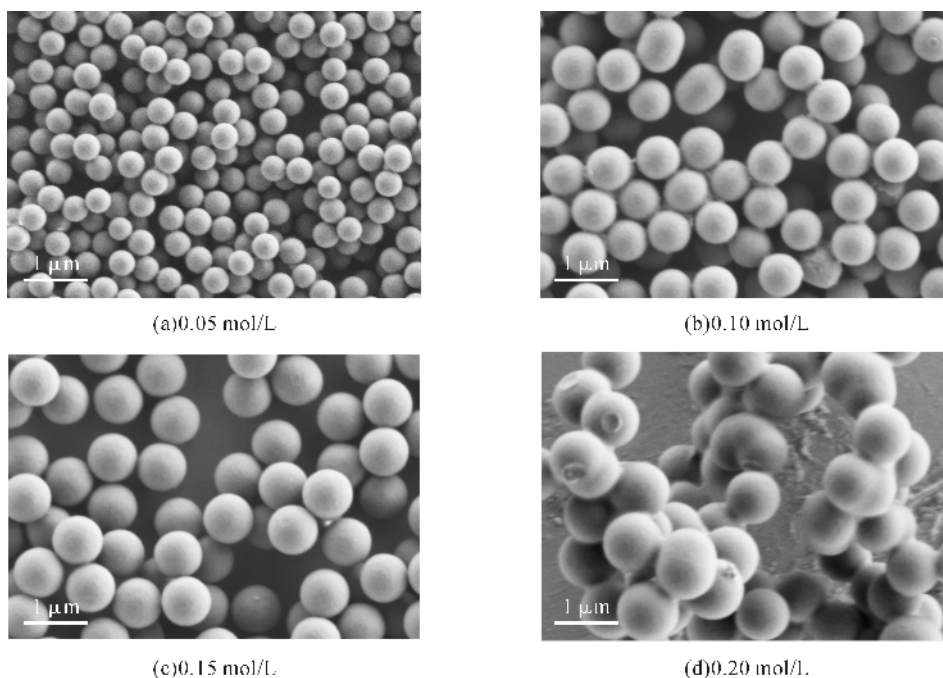


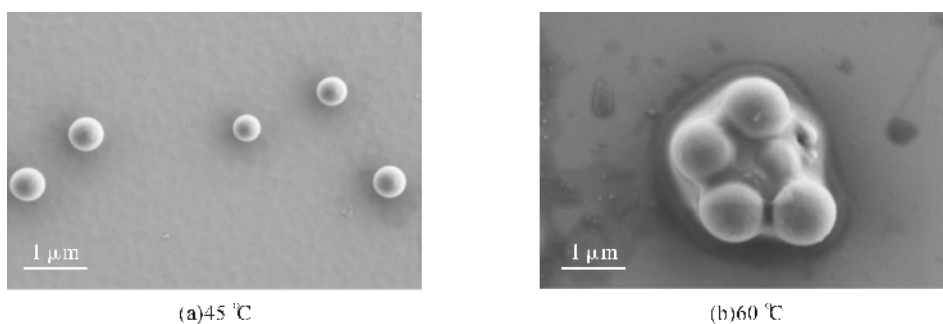
图 2 不同间苯二酚浓度条件下制得 RF 树脂微球的 SEM 图

### c) 预聚合温度对微球尺寸影响

在实验合成条件为间苯二酚浓度 0.05 mol/L、氨水浓度 0.10 mol/L、预聚合时间 24 h、聚合温度 100 ℃、聚合时间 24 h、乙醇和水的体积比 16/40 的情况下,进一步考察预聚合温度对酚醛树脂小球形成的影响,结果如图 3 所示。预聚合温度由 30 ℃提升至 45 ℃,树脂微球尺寸变化不明显(图 3(a)),预聚合温度继续升高至 60 ℃时,树脂微球尺寸有较明显的增大(图 3(b))。预聚合温度为 60 ℃,树脂微球间发生严重的融合,而且小球的尺寸均匀性下降,其原因可能是因为预聚合温度影响着预聚合过程中晶核的形成及数量。预聚合温度较高,不但有利于形核,而且有利于晶核的迅速长大,因此 60 ℃预聚合温度获得较大的酚醛树脂小球,但由于树脂微球较高的生长速度使得反应的稳定性下降,导致制备样品的均匀性下降。

### d) 乙醇和水的体积比对微球尺寸影响

在预聚合过程中,水的百分比含量会对乳液液滴的表面张力造成影响,进而决定 RF 树脂微球的尺寸,图 4 为调控乙醇和水的体积比所得到 RF 树脂微球的 SEM 图。在合成条件为间苯二酚浓度 0.05 mol/L、氨水浓度 0.10 mol/L、预聚合温度 30 ℃、预聚合时间 24 h、聚合温度 100 ℃、聚合时间 24 h 的反应体系中,不加入乙醇,RF 树脂微球尺寸分布很宽,大小不均一(图 4(a))。随着乙醇加入量的增大,树脂微球尺寸逐渐增大,且尺寸比较均一。当乙醇/水的体积比为 2/5,树脂微球分散性较好尺寸分布较窄,其粒径约为 480 nm(图 4(b));当乙醇/水的体积比为 3/4,树脂微球的尺寸微量增加(图 4(c)),而乙醇/水的体积比为 4/3,树脂微球的尺寸明显增大,但尺寸分布呈现不均匀性(图 4(d))。



(a)45 °C

(b)60 °C

图 3 不同预聚合温度条件下制得 RF 树脂小球的 SEM 图

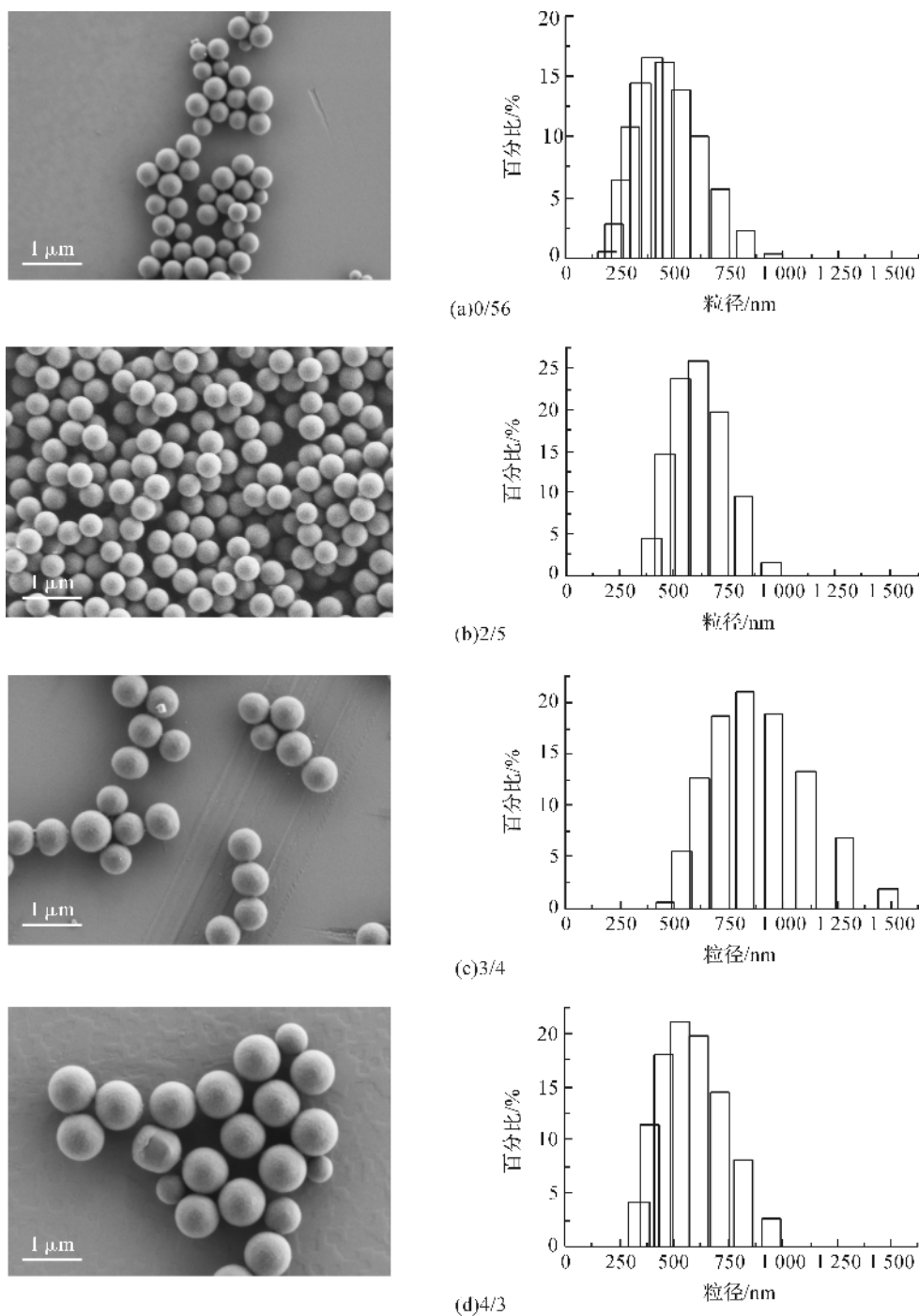


图 4 不同体积比(乙醇/水)下制得 RF 树脂微球的 SEM 图(左)和 DLS 图(右)

### e) RF 树脂微球红外表征

对按照表 1 中样品 2 的工艺参数制备的 RF 树脂微球进行 FTIR 分析,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出:3330  $\text{cm}^{-1}$  处的宽吸收峰是 O—H 键所形成的;2873  $\text{cm}^{-1}$  为亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )的伸缩振动吸收峰,此处峰很小,表示亚甲基含量较少;苯环上的碳碳双键振动吸收峰在 1610  $\text{cm}^{-1}$  和 1478  $\text{cm}^{-1}$  处均有体现;1237  $\text{cm}^{-1}$  是酚的 C—O 键的伸展吸收峰,醚键伸缩振动产生的吸收峰表现在谱图上为 1005  $\text{cm}^{-1}$  处。综上所述,以间苯二酚和甲醛为原料,在水热釜中聚合所得到的小球为 RF 树脂微球。

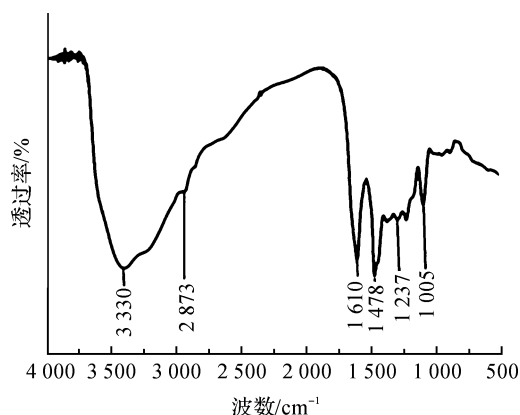


图 5 RF 树脂微球的 FTIR 图谱

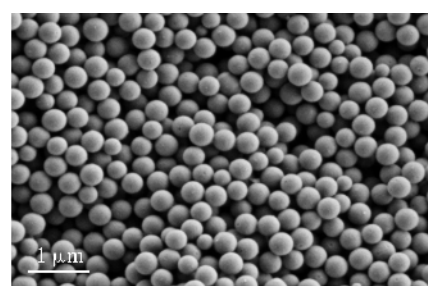
## 2.2 RF 树脂微球的碳化

为了观察 RF 树脂微球碳化前后的尺寸变化,取实验方案中的 2 号样品进行碳化(该样品碳化前的平均粒径为 480 nm),并对碳化后的样品分别进行 SEM 测试和 DLS 分析。图 6 为碳化后样品,平均尺寸约为 300 nm。通过与碳化前的样品对比,可知碳化后的样品的尺寸减小至原尺寸的 62.5%。高温碳化过程中,微球内树脂的—H 和—OH 基团脱除,微球尺寸减小。碳化后的微球尺寸均匀,球形度完整,说明利用 RF 树脂微球制备碳球的方法是可行的。

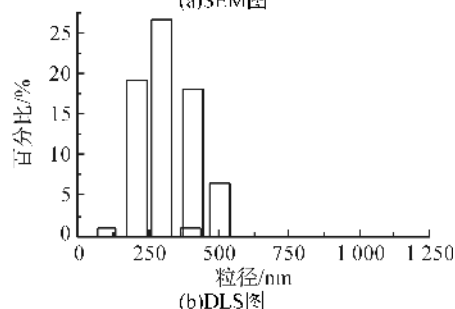
## 2.3 碳化后的 RF 树脂微球用作牺牲模板制备 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 ZnO 中空球

以图 6 中的碳球为模板,通过金属乙酸盐在乙醇/水混合溶液中水解的方法,在碳球表面包裹上一层金属氧化物;空气中热处理去除碳球模板,获得中空的金属氧化物微球。以碳球做模板制备的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  中空球的形貌如图 7(a)所示,中空球分散性良好,尺寸均匀,直径大约为 400 nm,呈现很好的球形度,因此碳球模板的形貌基本得以保持。图 7(a)右上角放大图中可以看到破损的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  微球,这进一步证明样品具有中空结构;样品的 XRD 分析结果如图 7(b)所示,该样品的衍射峰与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的 XRD 标准

图谱 PDF # 41—1442 基本一致,衍射峰尖锐,且没有杂质峰出现,说明所制得的产物是  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  晶体,产物的结晶性较好,且没有残留炭。图 7(c)是利用碳球做牺牲模板制得的 ZnO 微球的形貌照片,微球尺寸约为 300 nm,粒径分布均匀,球形度较好。相比于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  中空球,制得的 ZnO 微球的粒径大大缩小,可能是由于所使用的反应物醋酸锌的量较少,而生成的氧化锌晶体密度较大的缘故;该样品 XRD 分析结果表明,其晶体的衍射峰与 ZnO 晶体的 XRD 标准图谱 PDF # 99—0111 基本一致,且峰形尖锐,说明利用该方法制备得到的是较纯净的 ZnO 晶体。

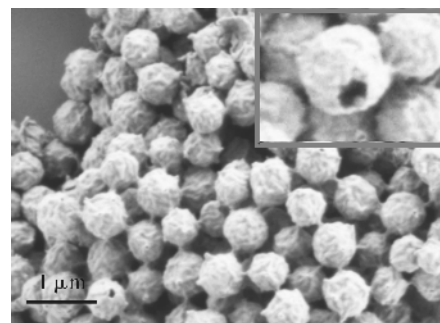


(a)SEM图

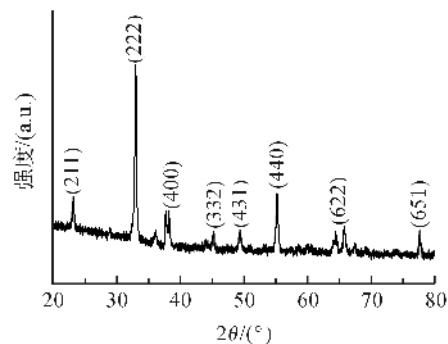


(b)DLS图

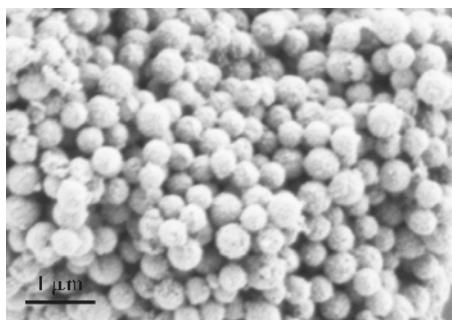
图 6 RF 树脂微球碳化后的 SEM 图和 DLS 图



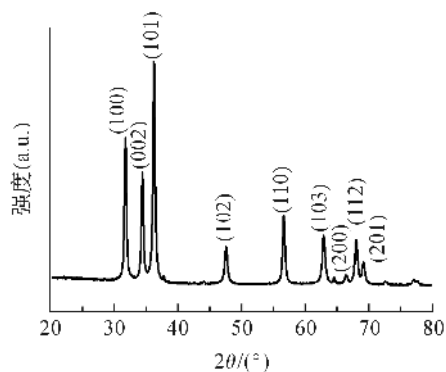
(a) $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 中空球的SEM图(右上角为放大图)



(b) $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 中空球的XRD谱图



(c) ZnO中空球的SEM图



(d) ZnO中空球的XRD谱图

图7  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和 ZnO 中空球的 SEM 图和 XRD 谱图

### 3 结论

本文以间苯二酚和甲醛为原料,利用预聚合然后再水热处理的两步法制备得到单分散、尺寸分布均匀且球形度好的间苯二酚/甲醛树脂微球。通过调节间苯二酚、氨水、乙醇/水的添加量以及预聚合温度等反应参数,可调整所制得的微球的直径在255~1500 nm之间变化;该树脂微球可被碳化成尺寸略小但是具有较好球形度的碳球;所制得的碳球可用作牺牲模板,用于中空  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和 ZnO 中空微球的制备。本文提供制备单分散碳球的方法,为碳球在生物传感器、染料吸附和牺牲模板等领域的应用奠定基础。

#### 参考文献:

[1] 任斌. 基于碳球模板法的功能型纳米材料的合成与应用[D]. 重庆:重庆大学,2016.  
 [2] 徐伟,杜芳林. 二氧化锰空心微球的制备及表征[J]. 青岛科技大学学报,2014,35(1):30-33.  
 [3] Wen Z H, Wang Q, Zhang Q, et al. Hollow carbon spheres with wide size distribution as anode catalyst support for direct methanol fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(8): 1867-1872.  
 [4] 罗雯,黄磊,关豆豆,等. 空心碳球负载二硫化硒复合材

料作为锂离子电池正极材料[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(8):1999-2006.  
 [5] 杨维佳,郝亚敏,闫翊鹏,等. 多孔碳微球负载纳米银的制备及抗菌性能[J]. *太原理工大学学报*, 2014, 45(3): 285-290.  
 [6] 林茜颖,吕荣文,曹安民. 介孔碳球的制备及其催化性能研究[J]. *中国科学:化学*, 2016, 46(10):1126-1130.  
 [7] Cheng K, Zhou Y M, Sun Z Y, et al. Synthesis of carbon-coated, porous and water-dispersive  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocapsules and their excellent performance for heavy metal removal applications[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41(1):5854-5861.  
 [8] 李雪娜. 空心碳球的可控制备及其在  $\text{CO}_2$  吸附领域的研究[D]. 北京:北京工业大学,2016.  
 [9] 郭燕川,徐海涛,张兵,等. 新型酞菁高温热解沉积法制备燃料电池专用纳米碳球载铂催化剂[J]. *科学通报*, 2003, 48(22):2338-2342.  
 [10] Tamon H, Ishizaka H, Mikami M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde [J]. *Carbon*, 1997, 35(6):791-796.  
 [11] Wang J T, Chen Q J, Liu X J, et al. Hard-templating synthesis of mesoporous carbon spheres with controlled particle size and mesoporous structure for enzyme immobilization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(3):1035-1041.  
 [12] 杨莹,王萌,任素珍,等. 新型碳微球制备和电化学性质研究[J]. *大连理工大学学报*, 2014, 54(4):403-407.  
 [13] Tanaka S, Nakao H, Mukai T, et al. An Experimental investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double-layer capacitor by using monodisperse carbon spheres with microporous structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116(51):26791-26799.  
 [14] Wang J T, Chen Q J, Liu X J, et al. Hard-templating synthesis of mesoporous carbon spheres with controlled particle size and mesoporous structure for enzyme immobilization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129:1035-1041.  
 [15] Kim M H, Im S H, Park O O. Rapid fabrication of two- and three-dimensional colloidal crystal films via confined convective assembly[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15:1329-1335.  
 [16] Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, et al. Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(11):849-853.  
 [17] Yi G R, Moon J H, Yang S M, et al. Ordered

- macroporous particles by colloidal templating [J]. Chemistry Materials, 2001, 13(8): 2613-2618.
- [18] 张慕诗. 多孔酚醛树脂微球的制备[J]. 精细石油化工进展, 2013, 14(5): 45-49.
- [19] Arico A S, Bruce P, Scrosati B. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4: 366-377.
- [20] Liang C D, Dai S. Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding Interaction [J]. Journal of American Chemical Society, 2006, 128(16): 5316-5617.
- [21] Liu J, Qiao S Z, Liu H, et al. Extension of The Stober Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(26): 5947-5951.
- [22] Chang B B, Guo Y Z, Li Y C, et al. Graphitized hierarchical porous carbon nanospheres: simultaneous activation/graphitization and superior supercapacitance performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(1): 9565-9577.
- [23] Tang G G, Liu S S, Tang H, et al. Template-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of novel  $\text{TiO}_2$  hollow nanostructures [J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 4969-4974.
- [24] 叶宪曾, 张新祥. 仪器分析教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2007: 193-194.
- [25] 周莹, 唐永建, 王朝阳. 碳/掺杂气凝胶及其研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(4): 30-33.
- [26] 覃小红, 申明霞, 张辉, 等. 间苯二酚-甲醛树脂合成反应的影响因素[C]// 第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文集. 青岛: 橡胶工业编辑部, 2003: 241-243.
- [27] 余盛, 张勇, 姚菊明, 等. 致孔剂对多孔羟基磷灰石微球的孔结构的影响[J]. 浙江理工大学学报, 2015, 33(4): 468-474.
- [28] Al-muhtaseb S A, Ritter J A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels[J]. Advanced Materials, 2003, 15(2): 101-114.
- [29] Takeyama T, Matsui J. Recent developments with tire cords and cord-to-rubber bonding[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42(1): 159-256.

## Controllable preparation and application of carbon spheres based on resorcinol-formaldehyde resin

ZHOU Wencui, MA Jiahui, YANG Jing, JIA Yaru, CAI Yurong

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Resorcinol-formaldehyde resin(RF) microspheres were prepared with prepolymerization and hydrothermal treatment by using resorcinol and formaldehyde as raw materials. The influence of reaction parameters on the size of the resin microspheres was investigated. The carbon spheres were prepared by high temperature carbonization of the RF microspheres. Then, the carbon spheres were used as sacrificial templates to prepare other hollow materials. The results show that the monodisperse and uniform RF resin microspheres could be prepared through the method. The size of RF microspheres could be influenced by the concentration of the catalyst and the resorcinol, the prepolymerization temperature, the volume ratio of ethanol/water, etc. The size of RF microspheres could be adjusted within 255~1500 nm through choosing reaction parameters. The size of RF microspheres slightly decreases after carbonization, but the degree of sphericity is good. They may be used as the sacrificial template to prepare hollow materials such as manganese sesquioxide and zinc oxide. The research offers a simple method to prepare monodisperse RF microspheres with large range of size. The microspheres can be transformed into monodisperse carbon spheres which have wide application prospect in the field of sacrificial templates.

**Key words:** hydrothermal treatment; single dispersion; RF resin microspheres; carbon spheres

(责任编辑: 廖乾生)