

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C02F 1/50 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610035097.5

[45] 授权公告日 2009年1月14日

[11] 授权公告号 CN 100450938C

[22] 申请日 2006.4.21

[21] 申请号 200610035097.5

[73] 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 张淑婷 符若文

[56] 参考文献

US5908896 1999.6.1

US20040214809A1 2004.10.28

CN1583555A 2005.2.23

US5508341A 1996.4.16

DE896189C 1953.3.2

US3872217A 1975.3.18

Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition - metal - containing organic aerogels and their carbonized derivatives. Maldonado. Hodar F J, Ferro. Garcia MA, Rivera. Utrilla J, Moreno. Castilla C. Carbon, Vol. 37. 1999

审查员 苗小郁

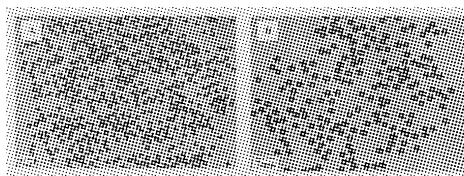
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

球形载银有机气凝胶和炭气凝胶颗粒的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种球形载银有机气凝胶和炭气凝胶颗粒的制备方法。该方法以银配合物为催化剂，间苯二酚和甲醛为反应单体，水作溶剂，配制成含银酚醛溶液；采用异相沉降法，将所述含银酚醛溶液在形成凝胶前从油相柱上方连续滴入，当液滴沉降到油相柱底部时形成有机凝胶颗粒，经老化，洗涤，干燥，得到有机气凝胶颗粒；之后，在惰性气氛中炭化制得球形载银炭气凝胶颗粒。所得载银炭气凝胶颗粒表面光滑，内部纳米银粒子分布均匀，凝胶内部具有丰富的微孔和中孔，BET 比表面积可达 $400 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ 以上；而且本方法简便，快速，凝胶颗粒大小可控，可实现工业化生产。预期这种载银多孔炭材料具有优良的吸附抗菌性能，并能使银持久溶出，在水净化处理方面有良好的应用前景。



1. 一种制备载银有机气凝胶颗粒的方法，将 AgNO_3 配制成银配合物，以间苯二酚和甲醛为反应单体，水作溶剂，配制成含银酚醛溶液；各成分配比为：间苯二酚/Ag=10~100 质量比，间苯二酚/甲醛=0.4~0.6 摩尔比，间苯二酚的质量与水的体积比为 0.4~1.5g/ml；配制好的含银酚醛溶液在室温下放置或在 25~55℃ 水浴中预热至溶液变成接近乳状液时，采用异相沉降法，在油相柱上方连续滴入，油相柱温度范围为 65~95℃，当液滴沉降到油相柱底部时形成有机凝胶颗粒，将有机凝胶颗粒装入反应瓶中密闭，在 75~85℃ 下老化 2 天以上，取出后用水或有机溶剂洗去凝胶颗粒中的油相，在常压条件下自然干燥或加热烘干得到有机气凝胶颗粒；所述的银配合物为硫代硫酸银配合物。

2. 一种制备载银炭气凝胶颗粒的方法，其特征在于将权利要求 1 中制备的载银有机气凝胶颗粒在惰性气氛中进行炭化，得到球形载银炭气凝胶颗粒。

3. 按照权利要求1所述的方法，其特征是所述银配合物的配位剂为： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ ， $\text{Ag}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3=0.35$ 摩尔比， $\text{Ag}/\text{Na}_2\text{SO}_3=0.5$ 摩尔比；或者 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ag}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3=0.35$ 摩尔比， $\text{Ag}/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}=0.25\sim 0.5$ 摩尔比。

4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征是所述油相柱的油相种类为密度范围在 $0.75\sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，粘度在 $0.5\sim 140\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的油类。

5. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征是所述油相柱的油相种类为真空泵油、硅油类，花生油或液体石蜡。

6. 按照权利要求 1, 3, 4 之一所述的方法，其特征是所述的油相柱高度为 1~3m。

7. 按照权利要求 1, 3, 4 之一所述的方法，其特征是所述的在油相柱上方连续滴入含银酚醛溶液是采用注射方式滴入，注射所用针孔直径为 0.5~2.5mm。

8. 按照权利要求 1, 3, 4 之一所述的方法，其特征是所述的有机凝胶颗粒老化的时间为 2~7 天。

9. 按照权利要求 1, 3, 4 之一所述的方法，其特征是所述的有机凝胶颗粒加热烘干的温度为 60~110℃，时间为 4~24 小时。

10. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征是所述的有机气凝胶颗粒炭化的温度为 600~1100℃，炭化时间为 2~3 小时。

球形载银有机气凝胶和炭气凝胶颗粒的制备方法

技术领域

本发明涉及一种多孔材料的制备方法，尤其涉及一种载银气凝胶颗粒的制备方法。

背景技术

多孔炭材料由于其巨大的比表面积和优异的吸附性能，在废水净化处理中作为吸附分离材料具有广泛的应用。应用于饮用水处理时不但要求这种多孔炭材料有优异的吸附性能，而且应当具有抗菌性能。为此，前人在金属银掺杂的多孔炭材料（如 Ag/AC, Ag/ACF）制备以及在饮用水净化应用方面做了许多研究工作。尽管载银活性炭纤维具有很好的抗菌性能，但是在抗冲刷和银溶出方面还存在很大的问题。炭气凝胶是一种由纳米级圆球状炭颗粒连接而成的具有三维网络结构的新型纳米多孔炭材料。由于这种材料具有低密度、高比表面积、丰富的中孔等结构特点，可作为一种优良的多孔载体，将各种活性掺杂物负载在炭气凝胶中。

目前金属掺杂的炭气凝胶制备方法主要有浸渍法，离子交换法和溶胶-凝胶法。浸渍法是采用常压干燥的有机气凝胶在水溶性金属盐溶液中浸渍的方法来制备金属掺杂的炭气凝胶。最近，吴丁财等成功制备出常压条件下干燥的块状有机气凝胶，在这一工作基础上，符若文等采用含银溶液浸渍有机气凝胶，然后炭化制备出块状载银炭气凝胶。用于水处理抗菌材料的应用，具有优良的抗菌持久性能和安全性。

浸渍法制备的载银炭气凝胶材料，由于在浸渍过程中银离子易还原生长而团聚，因而银粒子大小均匀性略差。另外，从实际应用的角度来看，块状载银炭气凝胶在柱填充之前必须先粉碎成大小合适的颗粒，在粉碎过程中形成的颗粒大小不均匀，而且凝胶网络中的银颗粒在粉碎后易暴露出来，经水流冲刷后容易脱落。球形凝胶颗粒的外膜致密，负载的银粒子包覆于凝胶膜内，有较强的抗冲刷能力和较低的银溶出量。为此，研究球形载银炭气凝胶颗粒的制备方法具有重大的应用前景。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备球形载银有机气凝胶和炭气凝胶颗粒的方法。

本发明方法根据含银酚醛溶液凝胶化过渡期短，成胶速度快的特性，以银配合物为催化剂，间苯二酚和甲醛为原料，配制成含银酚醛溶液，采用异相沉降法，使液滴在油相柱内沉降的过程中凝胶化，形成凝胶颗粒，经老化、洗涤、常压干燥，得到有机气凝胶颗粒，然后再炭化制得球形载银炭气凝胶颗粒。

本发明制备载银有机气凝胶和炭气凝胶颗粒的方法是：将 AgNO_3 配制成银配合物，以间苯二酚和甲醛为反应单体，水作溶剂，配制成含银酚醛溶液；各成分配比为：间苯二酚 $R/\text{Ag}=10\sim 100$ 质量比，间苯二酚 $R/\text{甲醛 } F=0.4\sim 0.6$ 摩尔比，间苯二酚的质量 R 与水 W 的体积比为 $0.4\sim 1.5\text{g/ml}$ ；配制好的含银酚醛溶液在室温下放置或在 $25\sim 55^\circ\text{C}$ 水浴中预热（预热可缩短溶液变成乳状液的时间）至溶液变成接近乳状液时，采用异相沉降法，在油相柱上方连续滴入，油相柱温度范围为 $65\sim 95^\circ\text{C}$ （最好为 $80\sim 95^\circ\text{C}$ ），当液滴沉降到油相柱底部时形成有机凝胶颗粒，将有机凝胶颗粒装入反应瓶中密闭，在 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 下老化 2 天以上（一般为 $2\sim 7$ 天），取出后用水或有机溶剂洗去凝胶颗粒中的油相，在常压条件下自然干燥或加热烘干得到有机气凝胶颗粒；之后，在惰性气氛中炭化得球形载银炭气凝胶颗粒。

上述本发明方法中，配制好的含银酚醛溶液在室温下放置至溶液变成接近乳状液的时间一般为 $2\sim 60$ 分钟，在水浴中预热至溶液变成接近乳状液的时间一般为 $2\sim 30$ 分钟；时间的长短与溶液的含银量成反比。

按照上述本发明方法，所述银配合物的配位剂最好为： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ （ $\text{Ag}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3=0.35$ 摩尔比， $\text{Ag}/\text{Na}_2\text{SO}_3=0.5$ 摩尔比），或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ （ $\text{Ag}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3=0.35$ 摩尔比， $\text{Ag}/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}=0.25\sim 0.5$ 摩尔比）。

按照上述本发明方法，所述油相柱的油相种类可以是密度范围在 $0.75\sim 1.0\text{g/cm}^3$ ，粘度大于 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ （一般为 $0.5\sim 140\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）的油类，例如：真空泵油、硅油类、花生油或液体石蜡等。所述的油相柱高度一般为 $1\sim 3\text{m}$ 。

按照上述本发明方法，所述的在油相柱上方连续滴入溶胶溶液通常是采用注射方式滴入，注射所用针孔直径一般为 $0.5\sim 2.5\text{mm}$ 。

按照上述本发明方法，所述的有机凝胶颗粒自然干燥的时间一般为 $2\sim 5$ 天；加热烘干的温度一般为 $60\sim 110^\circ\text{C}$ ，时间为 $4\sim 24$ 小时。

按照上述本发明方法，所述的有机气凝胶颗粒炭化的温度一般为 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ ，炭化时间为 $2\sim 3$ 小时。

在本发明方法中，将银离子与硫代硫酸钠配位以降低银的还原电位，以避免被酚醛溶液还原而沉积，使银能均匀地掺杂在凝胶结构中。当密度比油相大的含银酚醛溶液滴入油相中时，形成了一定尺寸的液滴，在沉降过程中，受到油相摩擦力的作用而缓慢下降。当沉降时间大于凝胶化时间时，液滴达到油相柱底部前即形成凝胶颗粒。凝胶颗粒的大小可以通过进样速度及注射针头的孔径来控制。在本发明方法中，银既作为催化剂又作为凝胶的掺杂成分。

本发明方法所制备得到的载银炭气凝胶颗粒表面光滑，内部纳米银粒子分布均匀（如图 1 所示）；凝胶内部具有丰富的微孔、中孔和少量大孔，BET 比表面积可达 $400\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 以上。制备方法简便，快速，凝胶颗粒大小可控，可实现工业化生产。

本发明采用异相沉降法制备球形载银有机气凝胶和炭气凝胶颗粒，通过溶胶凝胶过程直接在炭气凝胶中均匀地掺杂纳米银粒子，使银粒子镶嵌在三维纳米网络结构中而不至于脱落，预期这种载银炭材料能保持优良的吸附抗菌性能，并且能使银持久溶出，在水净化处理方面有良好的应用前景。

附图说明

图1是本发明方法制备的球形载银有机气凝胶(A)和炭气凝胶(B)颗粒示意图。

图2是本发明方法所用的一种反应装置示意图。其中各标记所示为：1——进样器(可以是注射器)，2——油泵接口，3——水蒸气入口或热水出口，4——套管，5——空心玻璃柱，6——水蒸气出口或热水入口，7——油相出口，8——油浴加热控温装置，9——三颈瓶，10——磁力搅拌器，11——储油罐，12——油相入口。

具体实施方式

以下通过附图和实施例对本发明作进一步的说明。各实施例中，各成分配比 R/Ag 为质量比；Ag/Na₂SO₃，Ag/NH₃·H₂O 和 R/F 为摩尔比；R/W 为质量/体积比(g/ml)。

本发明方法可通过图2所示的反应装置来实现。如图2所示，该反应装置由外带套管4的空心玻璃柱5(也可不用套管4，而用电热套套于空心玻璃柱上实现加热保温)，三颈瓶9，注射器1，油浴加热控温装置8，磁力搅拌器10和储油罐11组成。空心玻璃柱一般高为1-3m，内径2-5cm。操作过程为：先关闭油相出口7的开关，接通储油罐，然后开动连接油泵接口2的油泵，抽提储油罐的油相进入空心玻璃柱，抽至一定高度后关闭油相入口12的开关，关闭油泵。从水蒸气入口或热水出口3向套管内通入水蒸气(由上往下)，或从水蒸气出口或热水入口6向套管内通入热水(由下往上)，加热油相至一定温度；同时控制下方油浴加热装置，使温度恒定。开动磁力搅拌器。将含银酚醛溶液从油相柱上方连续滴入，沉降到油柱底部后形成凝胶颗粒，并在下方三颈瓶中受磁力搅拌器作用而处于搅拌状态，以防止凝胶颗粒凝集在一起。反应结束后，缓慢打开油相出口开关，放出油相，取出三颈瓶中的凝胶颗粒，装入反应瓶中密闭，在75-85℃下老化一定时间，取出后用水或有机溶剂洗去凝胶颗粒中的油相，在常压条件下自然干燥或加热烘干得到有机气凝胶颗粒；之后，在惰性气氛中炭化得到球形载银炭气凝胶颗粒。本发明各实施例是参照上述装置和过程进行的。

实施例1. R/Ag=20, Ag/Na₂SO₃=0.5, R/F=0.5, R/W=1.5.采用如图2所示的装置，空心玻璃柱高2米、内径2.5cm，油相为真空泵油(密度0.899g/cm³，粘度7.970mPa·s)，在套管中通入水蒸气加热，使油相柱温度保持95℃，下方三颈瓶中加热恒温在85℃，开动磁力搅拌器。将1.605gAgNO₃加入到2.40gNa₂SO₃的水溶液中溶解后，再加入7.00gNa₂S₂O₃·5H₂O配制成银配合物溶液，在银配合物溶液中加入20g间苯二酚、25.2ml

甲醛，溶液中去离子水的总加入量为 13.20ml，配制成含银酚醛溶液。将该含银酚醛溶液在 25℃水浴中预热 5min 左右，待溶液变成接近乳状液时，用 4.5 号针头（针孔直径为 1.3mm）以注射的方式在油相柱上方连续滴入，当液滴沉降到油相柱底部时形成灰白色凝胶颗粒，将凝胶颗粒装入反应瓶中密闭，在 85℃硅油浴中老化 4 天，取出后用水洗去凝胶中的油相；自然干燥 3 天，得到暗红色载银有机气凝胶颗粒。将该载银有机气凝胶放置在炭化炉中，通入流量为 800ml/min 的 N_2 气，以 5℃/min 的速度升温到 900℃后，在此温度保持 3 小时，制得直径为 1.6mm 左右，大小均匀的载银炭气凝胶颗粒，其 BET 比表面积达 328 m^2/g 。

实施例 2. $R/Ag=50$, $Ag/NH_3 \cdot H_2O=0.5$, $R/F=0.4$, $R/W=0.9$. 采用同例 1 装置，以液体石蜡为油相（密度 0.821g/cm³，粘度 0.51mPa·s），在套管中通入水蒸气加热，使油相柱温度保持 95℃，下方三颈瓶中加热恒温在 85℃，开动磁力搅拌器。取 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 1.350g，溶于 2.5mL 去离子水；称取 0.308g $AgNO_3$ 溶于 1mL 去离子水，加入 0.13ml 氨水配成银氨溶液，再加入到已配好的 $Na_2S_2O_3$ 溶液中，得银配合物溶液 A，称取 10g 间苯二酚，溶于 8mL 去离子水得溶液 B；最后把 A 溶液加入到 15.62ml 甲醛中，再加入到溶液 B 中，配制成含银酚醛溶液。将该含银酚醛溶液在 25℃水浴中预热 10min 左右，待溶液变成接近乳状液时，用 4.5 号针头（针孔直径为 1.3mm）以注射的方式在油相柱上方连续滴入，当液滴沉降到油相柱底部时形成灰白色凝胶颗粒，将凝胶颗粒装入反应瓶中密闭，在 85℃硅油浴中老化 2 天，取出后用甲苯洗去凝胶中的油相。在 60℃下直接烘 24 小时，制得颗粒平均直径为 2.8mm 左右，大小均匀的载银有机气凝胶颗粒。

实施例 3. $R/Ag=10$, $Ag/NH_3 \cdot H_2O=0.5$, $R/F=0.6$, $R/W=0.4$. 采用如图 2 所示的装置，以二甲基硅油（密度 0.999g/cm³，粘度 138.3mPa·s）为油相，空心玻璃柱高 1 米、内径 5cm，在套管中通入水蒸气加热，使油相柱温度保持 95℃，下方三颈瓶中加热恒温在 85℃，开动磁力搅拌器。取 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 6.565g，溶于 8mL 去离子水。称取 1.573g $AgNO_3$ 溶于 4mL 去离子水，用 0.65ml 氨水配成银氨溶液，再转移到已配好的 $Na_2S_2O_3$ 溶液中，得银配合物溶液 A，称取 10g 间苯二酚，溶于 13mL 去离子水得溶液 B。最后把 A 溶液加入到 10.42mL 甲醛中，再转移到溶液 B 中，配制成含银酚醛溶液。该含银酚醛溶液室温下放置约 2 分钟，待溶液变成接近乳状液时，用 50ml 针筒不加针头（孔径 2.5mm）在油相柱上方连续滴入，当液滴沉降到油相柱底部时形成灰白色凝胶颗粒，将凝胶颗粒装入反应瓶中密闭，在 75℃硅油浴中老化 7 天，取出后用丙酮洗去凝胶中的油相。自然干燥 2 天后，在 110℃烘箱中烘 4 小时，得到颗粒平均直径为 4.2mm 左右，大小均匀的载银有机气凝胶颗粒。

实施例 4: $R/Ag=60$, $Ag/NH_3 \cdot H_2O=0.5$, $R/F=0.45$, $R/W=0.9$. 采用同例 1 装置，以真空泵油为油相，在套管中通入水蒸气加热，使油相柱温度保持 95℃，下方三颈瓶中加热恒温在 85℃，开动磁力搅拌器。取 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 1.135g，溶于 2.5mL 去离子水。称取 0.259g $AgNO_3$ 溶于 1mL 去离子水，用 0.11ml 氨水配成银氨溶液，再转移到已配好的 $Na_2S_2O_3$ 溶

液中，得银配合物溶液 A；称取 10g 间苯二酚，溶于 8mL 去离子水，得溶液 B。最后把 A 溶液加入到 14.00mL 甲醛中，再转移到溶液 B 中，配制成含银酚醛溶液。将该含银酚醛溶液在 45℃ 水浴中预热 5min 左右，待溶液变成接近乳状液时，用 12 号针头（针孔直径为 1.8mm）以注射的方式在油相柱上方连续滴入，当液滴沉降到油相柱底部时形成灰色凝胶颗粒，将凝胶颗粒装入反应瓶中密闭，在 85℃ 硅油浴中老化 4 天，取出后用水洗去凝胶中的油相。在 60℃ 下直接烘 24 小时，得到颗粒平均直径为 2.8mm 左右，大小均匀的载银有机气凝胶颗粒。将载银有机气凝胶放置在炭化炉中，通入流量为 800ml/min 的 N₂ 气，以 5℃/min 的速度升温到 900℃ 后，在此温度保持 3 小时，制得直径为 2.2mm 左右， $S_{\text{BET}}=409\text{m}^2/\text{g}$ ，大小均匀的载银炭气凝胶颗粒。

实施例 5： R/Ag=70，Ag/NH₃·H₂O=0.5，R/F=0.5，R/W=0.9。采用同例 1 装置，以真空泵油为油相，在套管中通入水蒸气加热，使油相柱温度保持 95℃，下方三颈瓶中加热恒温在 85℃，开动磁力搅拌器。取 Na₂S₂O₃·5H₂O 0.972g，溶于 2.5mL 去离子水。称取 0.222g AgNO₃ 溶于 1mL 去离子水，用 0.09ml 氨水配成银氨溶液，再加入到已配好的 Na₂S₂O₃ 溶液中，得银配合物溶液 A。称取 10g 间苯二酚，溶于 8mL 去离子水，得溶液 B。最后把 A 溶液加入到 12.50mL 甲醛中，再加入到溶液 B 中，配制成含银酚醛溶液。将该含银酚醛溶液在 45℃ 水浴中预热 8min 左右，待溶液变成接近乳状液时，用 4.5 号针头以注射的方式在油相柱上方连续滴入，当液滴沉降到油相柱底部时形成灰色凝胶颗粒，将凝胶颗粒装入反应瓶中密闭，在 85℃ 硅油浴中老化 4 天，取出后用水洗去凝胶中的油相。在 60℃ 下直接烘 24 小时，得到颗粒平均直径为 2.0mm 左右（如图 1A）的载银有机气凝胶。将载银有机气凝胶放置在炭化炉中，通入流量为 800ml/min 的 N₂ 气，以 5℃/min 的速度升温到 900℃ 后，在此温度保持 3 小时，制得直径为 1.6mm 左右（如图 1B）， $S_{\text{BET}}=428\text{m}^2/\text{g}$ ，大小均匀的载银炭气凝胶颗粒。

实施例 6： R/Ag=100，Ag/NH₃·H₂O=0.25，R/F=0.45，R/W=0.9。如图 2 所示的装置，以真空泵油为油相，空心玻璃柱高 3 米、内径 2.5cm，在套管中通入水蒸气加热，使油相柱温度保持 95℃，下方三颈瓶中加热恒温在 85℃，开动磁力搅拌器。取 Na₂S₂O₃·5H₂O 1.135g，溶于 2.5mL 去离子水。称取 0.295g AgNO₃ 溶于 1mL 去离子水，用 0.24ml 氨水配成银氨溶液，再转移到已配好的 Na₂S₂O₃ 溶液中，得络合物溶液 A；称取 10g 间苯二酚，溶于 8mL 去离子水，得溶液 B。最后把 A 溶液加入到 14.00mL 甲醛中，再转移到溶液 B 中，配制成含银酚醛溶液，将该含银酚醛溶液在 45℃ 水浴中预热 30 分钟左右至接近乳状液时，用 4.5 号针头在油相柱上方连续滴入，当液滴沉降到油相柱底部时形成灰白色凝胶颗粒，将凝胶颗粒装入反应瓶中密闭，在 85℃ 硅油浴中老化 4 天，取出后用水洗去凝胶中的油相。自然干燥 5 天后，得到颗粒平均直径为 1.8mm 左右，大小均匀的球形载银有机气凝胶。将载银有机气凝胶放置在炭化炉中，通入流量为 800ml/min 的 N₂ 气，以 5℃/min 的速度升温到 600℃ 后，在此温度保持 3 小时，制得直径为 1.4mm 左右， $S_{\text{BET}}=458\text{m}^2/\text{g}$ ，大小均匀的载银炭气凝胶颗粒。

实施例 7: $R/Ag=30$, $Ag/NH_3 \cdot H_2O=0.5$, $R/F=0.5$, $R/W=0.9$. 采用同例 1 装置, 以真空泵油为油相, 在套管中通入热水加热 (下进上出), 使油相柱温度保持 65°C , 下方三颈瓶中加热恒温在 65°C , 开动磁力搅拌器。取 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 2.187g, 溶于 3mL 去离子水。称取 0.524g $AgNO_3$ 溶于 1.5mL 去离子水, 用 0.22ml 氨水配成银氨溶液, 再转移到已配好的 $Na_2S_2O_3$ 溶液中, 得银配合物溶液 A; 称取 10g 间苯二酚, 溶于 7mL 去离子水, 得溶液 B。最后把 A 溶液加入到 12.50mL 甲醛中, 再转移到溶液 B 中, 配制成含银酚醛溶液。将该含银酚醛溶液在 55°C 水浴中预热 4min 左右, 待溶液变成接近乳状液时, 用注射的方式 (针孔直径为 0.5mm) 在油相柱上方连续滴入, 当液滴沉降到油相柱底部时形成灰色凝胶颗粒, 将凝胶颗粒装入反应瓶中密闭, 在 75°C 恒温烘箱中老化 7 天, 取出后用水洗去凝胶中的油相。在 60°C 下直接烘 24 小时, 得到颗粒平均直径为 1.2mm 左右, 大小均匀的载银有机气凝胶颗粒。将载银有机气凝胶放置在炭化炉中, 通入流量为 800ml/min 的 N_2 气, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 1100°C 后, 在此温度保持 2 小时, 制得直径为 0.8mm 左右, 大小均匀的载银炭气凝胶颗粒。

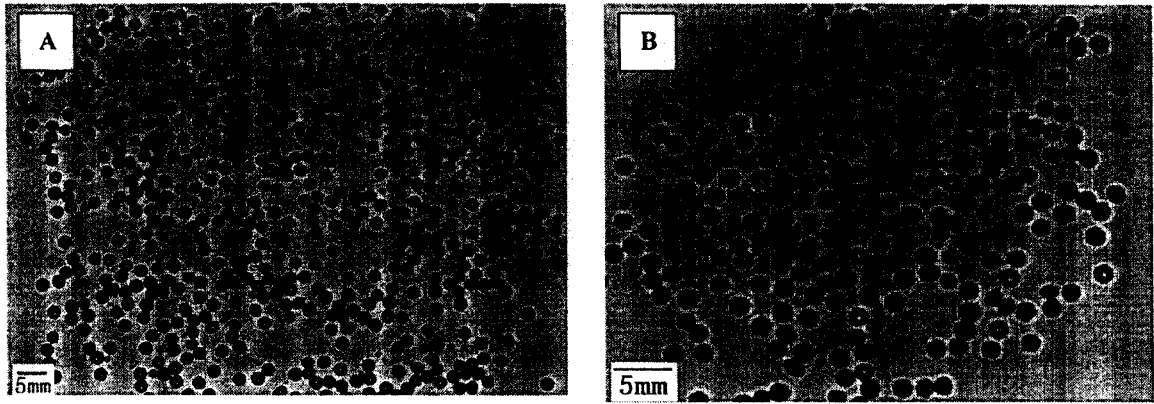


图 1

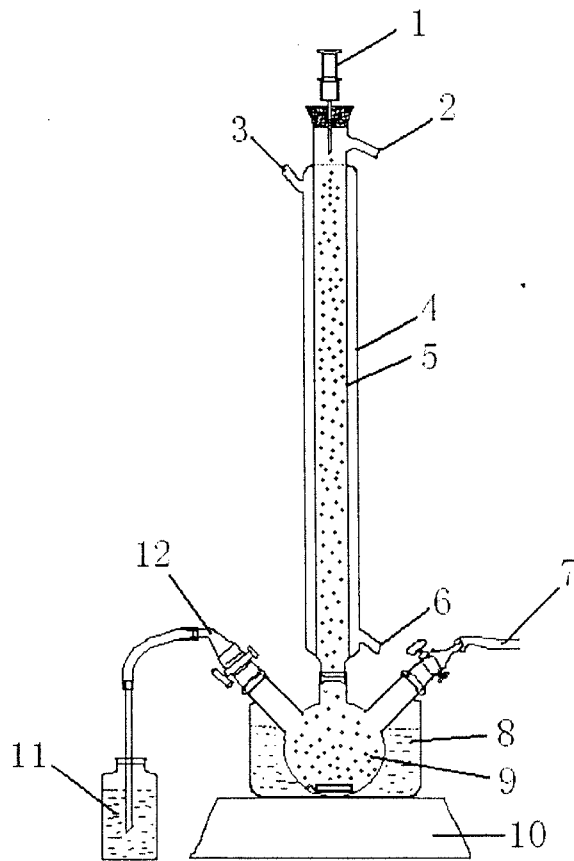


图 2