

高比表面积有序介孔碳的制备及光谱表征^①

游波 杨俊^② 谢卫^a 黄朝章^a 许寒春^a 刘泽春^a 苏庆德

(中国科学技术大学烟草与健康研究中心 合肥市徽州大道 1129 号 230052)

^a(福建中烟工业公司技术中心 福建省厦门市海沧新阳工业区新阳路 1 号 361022)

摘要 以酚醛树脂低聚物为有机前驱体、正硅酸四乙酯(TEOS)为无机前驱体、嵌段共聚物 F127 为模板,采用蒸发诱导三组分共组装的方法合成了具有高比表面积的有序介孔碳材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、拉曼光谱仪(Raman)、氮气吸附脱附仪对该材料的组成、结构及形貌等进行了表征。结果表明,制得的有序介孔碳材料具有高度有序的二维六方介观结构、平均孔径为 6.5 nm、比表面积和孔体积分别高达 228 m^2/g 和 1.92 cm^3/g 。

关键词 三组分; 介孔碳; 表征; 自组装

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)06-3113-04

1 引言

有序介孔碳材料由于具有高的比表面积、有序的介观结构、大的孔径和良好的导电性而被广泛应用于催化、分离、能量储存等领域^[1,2]。人们发展了多种方法用于制备有序介孔碳材料^[3]。软模板自组装方法直接以表面活性剂为模板,在其被移除后产生孔道,而不需要事先合成有序介孔硅模板。该方法由于操作简单、合成周期短、成本较低而被大量采用^[1]。本文以酚醛树脂低聚物为有机前驱体,正硅酸四乙酯为无机前驱体,表面活性剂 F127 为模板采用蒸发诱导三组分共组装的方式制备了高比表面积、大孔体积的有序介孔碳材料。氧化硅组分的添加不仅能有效减少高温煅烧时碳骨架的收缩,而且在其被移除后能显著增加有序介孔碳的比表面积和孔体积。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

三嵌段共聚物 Pluronic F127(分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);正硅酸四乙酯(TEOS)、37% 甲醛溶液、苯酚、氢氧化钠、盐酸、氢氟酸溶液、乙醇(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为双蒸去离子水。

Rigadu TTR-III X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigadu 公司);Micrometics ASAP 2020 氮气吸附脱附仪(美国 Micrometics 公司);JEOL 2010 透射电镜(TEM,日本 Jeol 公司);EQUINOX55 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,德国 Bruker 公司);Johin-Yvon Labram-HR 激光拉曼光谱仪(Raman,法国 Johin-Yvon 公司)。

① 福建中烟工业公司科技项目(20090914)

② 联系人,电话:(0551)3492065;E-mail:yjun8202@ustc.edu.cn

作者简介:游波(1984—),男,湖北省随州市人,在读博士,主要从事介孔碳材料的合成研究工作。

收稿日期:2011-04-08;接受日期:2011-05-25

2.2 酚醛树脂低聚物的制备

按照文献[3]方法制备酚醛树脂低聚物。准确称取 0.61g 的苯酚于 40℃ 下熔化,在搅拌下加入 0.13g 质量分数为 20% 的 NaOH 溶液,反应 10min。然后逐滴加入 1.05g 37% 的甲醛溶液,于 70℃ 下反应 1h。冷却后调至中性,配成质量分数为 20% 的酚醛树脂乙醇溶液备用。

2.3 有序介孔碳-氧化硅复合物及有序介孔碳的制备

将 1.6g F127 和 1.0g 0.2mol/L HCl 溶液混合于 8.0g 乙醇($\geq 99.7\%$)中,在 40℃ 下搅拌反应 1h。然后依次加入 2.08g TEOS 和 2.5g 质量分数为 20% 的酚醛树脂乙醇溶液,搅拌反应 2h。将所得产物均匀涂覆于培养皿中,室温蒸发 7h 后置于 100℃ 烘箱烘 24h,得到黄色透明的薄膜(本文称之为 as-made 样品)。在氮气保护下,将其置于管式炉中 850℃ 煅烧 5h,便得到有序介孔碳-氧化硅复合物(本文称之为 OMCS)。将该复合物 OMCS 浸渍于 10% 的 HF 酸中刻蚀 24h,移除氧化硅组分便制得对应的有序介孔碳材料(本文称之为 OMC)。

3 结果与讨论

3.1 制备过程

本文采用蒸发诱导三组分共组装的方法,以酚醛树脂低聚物为有机前驱体、正硅酸四乙酯为无机前驱体、嵌段共聚物 F127 为模板,合成有序介孔碳材料。相对于二组分共组装法,该三组分共组装法能有效减少高温煅烧过程中碳骨架的收缩^[1],有利于制得大孔径的有序介孔碳材料。另外,当氧化硅组分被移除后产生的二级孔道也显著增加了有序介孔碳的比表面积和孔体积,使得制得的有序介孔碳具有大的孔径、高的比表面积和大的孔体积(见表 1)。

表 1 有序介孔碳-氧化硅复合物及有序介孔碳的物化参数

样品名称	晶胞参数 a_0 (nm)	孔径 D (nm)	比表面积 S_{BET} (m^2/g)	孔体积 V_t (cm^3/g)
OMCS	10.7	6.5	455	0.55
OMC	10.9	6.5	2281	1.92

3.2 成分表征

图 1 为 as-made、OMCS 及 OMC 3 种样品的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱图。由图可知, as-made 样品的 3400cm^{-1} 以及 1610cm^{-1} 吸收峰分别为酚醛树脂中苯环的 C—H 伸缩振动峰和苯环特征峰^[4]; 2900cm^{-1} 对应于模板 F127 的 C—H 伸缩振动; 1100cm^{-1} 对应于 F127 的 C—O 和 Si—O—Si 的伸缩振动^[5]; 963cm^{-1} 为 Si—OH 伸缩振动。在 850℃ 煅烧后, 所得 OMCS 样品谱图中

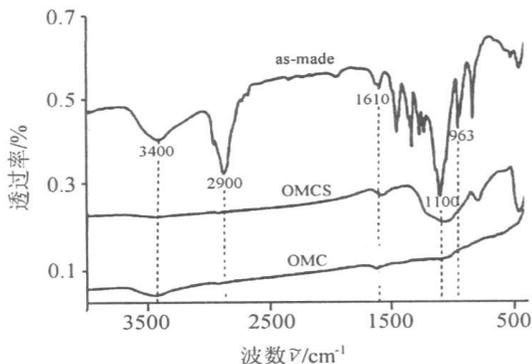


图 1 as-made、OMCS 及 OMC 的 FTIR 光谱图

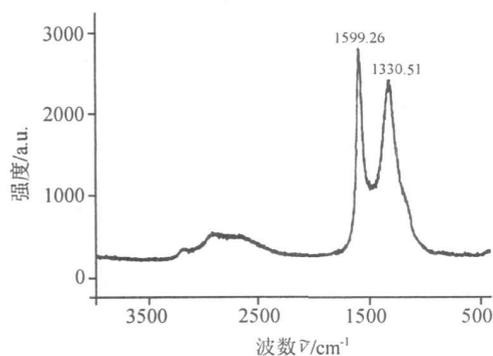


图 2 有序介孔碳 OMC 的 Raman 光谱

2900cm^{-1} 吸收峰消失, 表明模板 F127 被完全移除; 3400 、 1610cm^{-1} 峰消失, 表明酚醛树脂完全发生炭化; 而存在的 1100cm^{-1} 峰则为 Si—O—Si 的伸缩振动。经 10% 的 HF 刻蚀 24h 所得 OMC 样品谱图中 1100cm^{-1} 峰也消失, 表明氧化硅的完全移除。

有序介孔碳 OMC 的 Raman 光谱 (图 2) 出现 1330.51cm^{-1} 和 1599.26cm^{-1} 吸收带, 分别对应于无定形碳的 D 带和 G 带吸收。表明得到的碳材料为无定形碳^[6]。

3.3 结构及形貌

图 3 为 OMCS 及 OMC 样品的小角 XRD 图。OMCS

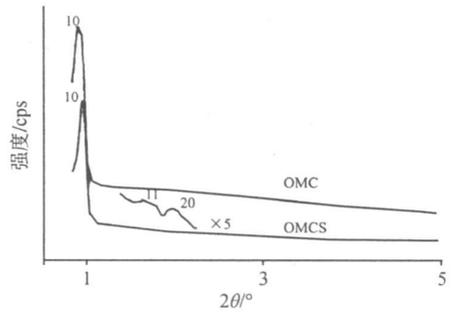


图 3 OMCS 及 OMC 的小角 XRD 图

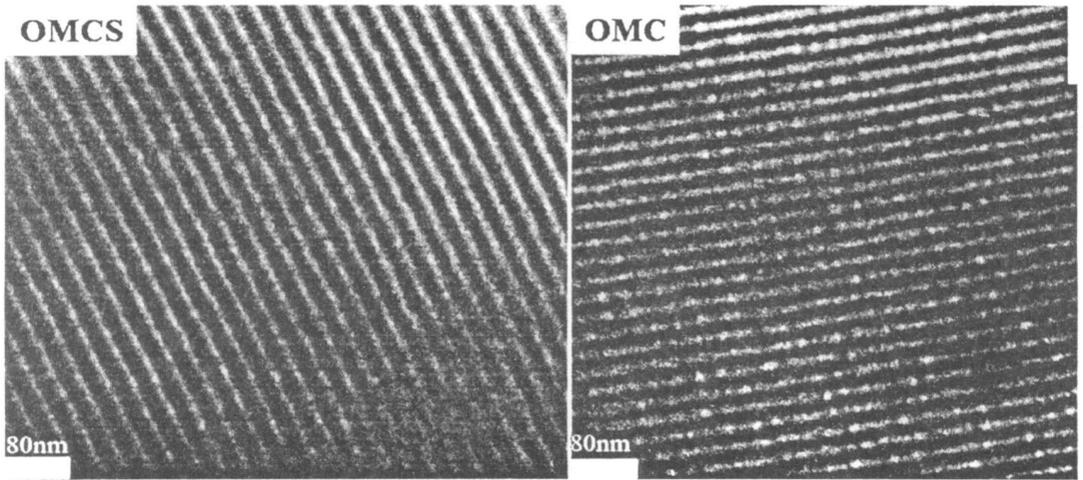


图 4 OMCS 及 OMC 的 TEM 图

样品在 2θ 为 $0.5\text{--}2^\circ$ 处清晰地显示 3 个衍射峰, 分别对应于二维六方体系 (空间群 $p6mm$) 的 (10)、(11)、(20) 衍射面^[1], 表明该复合物具有高度的有序性。(10) 衍射面对应的晶面间距为 9.3nm , 由此计算得晶胞参数 $a_0 = 10.7\text{nm}$, 远大于 FDU-15^[1], 表明氧化硅组分的添加能有效减少高温煅烧过程中的骨架收缩。在移除氧化硅组分后, OMC 仍显示出较强的 (10) 衍射峰, 表明它仍具有高度的有序性。

本文采用 TEM 进一步表征了 OMCS 及 OMC 的结构特性。由图 4 可知, 两种样品均显示大面积的条纹状阵列, 表明二者均具有高度的有序性, 这与 XRD 的结果一致。但 OMC 的表面更为粗糙, 表明其存在二级孔道^[1], 这是氧化硅组分被移除后产生的。

3.4 比表面积及孔径

图 5 分别为 OMCS 及 OMC 样品的氮气吸附脱附曲线 (图 5a) 和孔径分布曲线 (图 5b)。由图 5a 可知, OMCS 及 OMC 均表现出典型的 IV 型

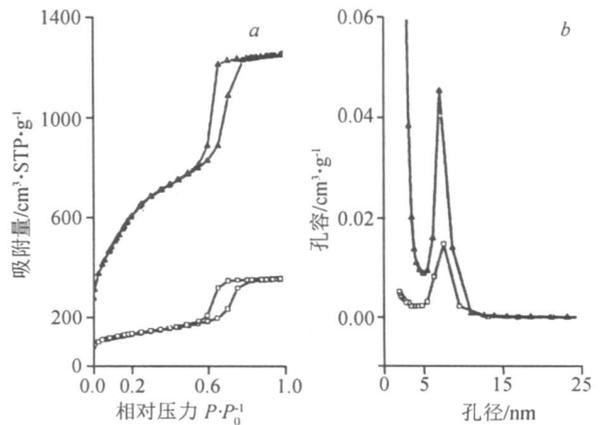


图 5 OMCS 及 OMC 的氮气吸附脱附曲线 (a) 及孔径分布曲线 (b)

▲——OMC; ○——OMCS。

曲线^[7], 在相对压力 $P/P_0 = 0.6-0.8$ 处出现明显的毛细管冷凝现象和 H_2 型滞后环, 表明二者均存在柱状的介孔孔道和较窄的孔径分布^[8]。由 BJH 方法计算得到的平均孔径均为 6.5nm, 远大于 FDU-15^[11]。相对于 OMCS, OMC 样品在相对压力 $P/P_0 = 0.1-0.3$ 处的吸附量显著增加表明存在孔径分布较宽的小孔, 这是氧化硅组分被移除后产生的, 与 TEM 的结论相一致。由 BET 方法计算得 OMCS 及 OMC 样品的比表面积分别为 455, 228 m^2/g ; 孔体积分别为 0.55, 1.92 cm^3/g (表 1)。这表明, 氧化硅组分的添加显著增加了有序介孔碳 OMC 的比表面积和孔体积。

4 结论

以酚醛树脂低聚物、正硅酸四乙酯为前驱体, 嵌段共聚物 F127 为模板, 采用蒸发诱导三组分共组装方法合成了有序介孔碳材料。FTIR 及 Raman 光谱表征证实碳组分的形成及氧化硅组分的完全移除; XRD 及 TEM 结果表明合成的介孔碳材料具有有序的二维六方结构; 氮气吸附脱附结果表明制得的有序介孔碳比表面积高达 228 m^2/g , 孔体积高达 1.92 cm^3/g 。本研究为介孔碳材料在催化和能量储存等领域的应用提供了理论与实验依据。

参考文献

- [1] Liu R L, Shi Y F, Wang Y *et al.* Triconstituent Co-Assembly to Ordered Mesoporous Polymer-Silica and Carbon-Silica Nanocomposites and Large-Pore Mesoporous Carbons with High Surface Areas[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(35): 11652—11662.
- [2] 朱瑞芝, 任卓英, 王凯等. 纳米孔材料降低卷烟烟气中多环芳烃和亚硝胺的研究进展[J]. 光谱实验室, 2010, **27**(3): 1028—1031.
- [3] 廖书田, 郑明波, 高静贤等. 一步法合成具有二级孔道的有序介孔碳材料及其超电容性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, **37**(4): 28—31.
- [4] Zhuang X, Zhao Q F, Wang Y. Multi-Constituent Co-Assembling Ordered Mesoporous Thiol-Functionalized Hybrid Materials: Synthesis and Adsorption Properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(22): 4715—4724.
- [5] Sun D H, Zhang R, Liu Z M *et al.* Polypropylene/Silica Nanocomposites Prepared by in-Situ Sol-Gel Reaction with the Aid of CO_2 [J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(13): 5617—5624.
- [6] Yang H F, Yan Y, Liu Y *et al.* A Simple Melt Impregnation Method to Synthesize Ordered Mesoporous Carbon and Carbon Nanofiber Bundles with Graphitized Structure from Pitches [J]. *Journal of Physical Chemistry, B.*, 2004, **108**(45): 17320—17328.
- [7] She L, Li J, Wang Y *et al.* Synthesis of Ordered Mesoporous MgO/Carbon Composites by One-Pot Assembly of Amphiphilic Triblock Copolymers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(3): 795—800.
- [8] Gorka J, Jaroniec M. Hierarchically Porous Phenolic Resin-Based Carbons Obtained by Block Copolymer-Colloidal Silica Templating and Post-Synthesis Activation with Carbon Dioxide and Water Vapor [J]. *Carbon*, 2011, **49**(1): 154—160.

Preparation and Spectroscopic Characterization of Ordered Mesoporous Carbon with High Specific Surface Areas

YOU Bo YANG Jun XIE Wei^a HUANG Chao-Zhang^a

XU Han-Chun^a LIU Ze-Chun^a SU Qing-De

(Research Center of Tobacco and Health, University of Science and Technology of China, Hefei 230052, P. R. China)

^a Technical Center of Fujian Tobacco Industry Corporation, Xiamen, Fujian 361022, P. R. China

Abstract Ordered mesoporous carbons with high specific surface areas were prepared by evaporation induced triconstituent co-assembly method, with phenolic resin oligomers as organic precursor, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as inorganic precursor and segmented copolymer F127 as template. The composition, structure and morphology of the prepared samples were characterized by XRD, TEM, FTIR, Raman and N_2 sorption techniques. The prepared ordered mesoporous carbons had highly ordered two dimension-hexagonal mesostructured with the average aperture of 6.5nm, and the specific surface area and pore volume reached up to 228 m^2/g and 1.92 cm^3/g , respectively.

Key words Triconstituent; Mesoporous Carbon; Characterization; Self-Assembly