

模板剂对介孔碳孔道结构及有序性的影响

张雅心 张学军*

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 分别以三嵌段聚合物 F127、P123 以及 P123/F127 作为模板剂, 酚醛树脂为有机碳源, 采用溶剂挥发自组合法制备有序介孔碳材料。采用 XRD、TEM 和 N_2 吸/脱附等手段对有序介孔碳进行表征, 研究 F127、P123 及 P123/F127 复合模板剂对介孔碳孔道结构及有序性的影响。结果表明, 使用单一模板剂时, F127 较 P123 更易产生有序六方介孔结构; 使用 P123/F127 复合模板剂, 介孔碳有较好的二维六方有序性, 介孔孔容和比表面积较单独使用 F127 作模板分别提高了 50% 与 31%; 当 $m(\text{P123})/m(\text{F127}) = 1/3$ 时, 所得介孔碳 BET 比表面积为 $498.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 介孔孔容和比表面积分别为 $0.173 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $167 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.41 nm 。

关键词: 介孔碳; 三嵌段聚合物; 孔径; 孔容

中图分类号: TQ127.1

引 言

有序介孔材料是 1990 年代初迅速兴起的一类新型纳米结构材料。与微孔沸石分子筛相比, 有序介孔材料具有较大的孔径、比表面积和壁厚, 而且还具有较高的热稳定性和水热稳定性, 良好的导电性、疏水性和较高的机械强度, 在多相催化、吸附分离、传感器、电极材料、光电磁微器件、纳米器件等高新技术领域具有广阔的应用前景。

介孔碳材料的制备方法有催化活化法、有机凝胶碳化和模板法^[1]。前两种方法的缺点是孔径分布较难控制, 且孔径的均一性较差。而模板法不但能均匀控制孔径, 且能制备高度有序的介孔碳材料。模板法中有机/无机自组合法合成有序介孔碳材料在介孔材料合成领域具有里程碑的作用, 不仅克服传统以硬模板法合成介孔碳材料费时、费力、多步的缺点, 同时得到了与有序介孔氧化硅相同的有序开放孔的骨架结构。Tanaka 等^[2]采用合成硅基分子筛的合成思路, 即液晶模板机理, 以间苯二酚/甲醛树脂为碳前驱体、表面活性剂为模板剂直接合成了有序碳分子筛膜; Zhang 等^[3]采用 A 阶苯酚/甲醛树脂为碳前驱体, 不同表面活性剂为模板剂合成了不同孔结构的有

序碳分子筛膜及粉末。

在有机/无机自组合法合成有序介孔碳材料的过程中, 模板剂类型及分子结构对介孔材料的结构和性能有较大的影响, 目前多采用三嵌段共聚物 ($\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$) 为模板剂。Viveka 等^[4-5]和 Zhao 等^[6]认为, EO 与 PO 链段的比值决定了材料的介观结构; Liu 等^[7]以 F108 ($\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$) 为模板剂, RF 溶胶为碳前驱体, 在弱碱性条件下制得了具有体心立方结构的 (Imam) 的有序介孔碳; Zhao 等^[8]用实验室三嵌段共聚物为模板剂, 可溶性低分子量的酚醛树脂为碳前驱体, 成功制得了三维面心立方 (Fd3m) 类型双孔隙分布的有序介孔碳。

本文采用商业化的三嵌段聚合物 F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) 和 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) 作为模板剂, 酚醛树脂为碳前驱体, 采用溶剂挥发自组合法制备有序介孔碳材料, 研究单一模板剂以及复合模板剂对介孔碳孔道结构及有序性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

F127、P123, 表面活性剂, 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 苯酚、甲醛, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; NaOH、HCl、无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂。

1.2 样品的制备

1.2.1 酚醛树脂的制备

采用苯酚, 甲醛为原料, NaOH 为催化剂。苯

收稿日期: 2010-03-16

第一作者: 女, 1984 出生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangxj@mail.buct.edu.cn

酚、甲醛、氢氧化钠的物质的量比为 2:1:0.1。合成过程如下:称取 6.11 g 苯酚放入四口烧瓶中,在 43 °C 溶解后加入 1.30 g NaOH,搅拌 10 min 后,用恒压漏斗滴加 10.54 g 的甲醛的水溶液(质量分数为 37%),继续升温,当温度达到一定范围后,反应 1 h,反应结束后,将液体倒入烧杯中放置冷却至室温,之后用 HCl 调 pH 值至 7.0,最后放入 50 °C 以下的真空干燥箱中烘 12 h,蒸发除去水,再加入无水乙醇配置成质量分数为 20% 酚醛树脂溶液。

1.2.2 有序介孔碳的制备

称取表面活性剂倒入三口烧瓶中,加入乙醇加热使之溶解,于 40 °C 下搅拌,然后向三口烧瓶中加入有酚醛树脂的乙醇溶液,表面活性剂与酚醛树脂的质量比为 2:3。继续搅拌。最后将液体转移到培养皿中。在室温条件下蒸发乙醇,大约 4 h 后采用缓慢升温的方式蒸发乙醇。最后于 110 °C 烘箱中烘 24 h,得到介孔聚合物。

将介孔聚合物放入碳化炉里,在氮气保护下碳化得到样品。碳化反应过程为:20 ~ 300 °C, 3 °C/min; 300 ~ 390 °C, 1 °C/min; 390 °C 恒温 1 h; 390 ~ 500 °C, 1 °C/min; 500 ~ 800 °C, 3 °C/min; 800 °C 恒温 30 min。

1.3 样品的表征

采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪(日本理学)测定,激发源采用 CuK_α 靶,采用步进扫描方式,小角测试范围 0.5° ~ 5°,扫描速度为 0.5(°)/min,步宽为 0.002,电压 40 kV,电流 50 mA。

采用 H-800 型透射电镜(TEM, 日本 Hitachi 公司)对介孔碳表面形貌进行分析。

采用 NOVA4200e 自动吸附仪(美国 Quantachrome 公司)。吸附前,所有样品均在 250 °C 下脱气 12 h。实验数据处理方法如下:比表面积通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法^[9] 计算得到;吸附剂的介孔孔径分布曲线由 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法^[10] 计算得到;孔径 D 对应的是孔径分布曲线中的最高峰对应的横坐标值。

2 结果与讨论

2.1 单一模板剂对有序介孔碳的影响

以酚醛树脂作为碳前驱体,分别使用 F127 和 P123 两种三嵌段共聚物作为模板,在上述 1.2.2 节条件下碳化得到最终产物。产物 XRD 测试结果如图 1 所示。

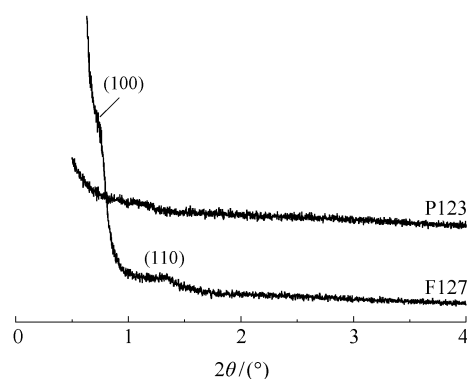


图 1 不同模板剂介孔碳的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the carbons obtained with different templates

F127 和 P123 同属三嵌段共聚物($\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$), 用其作为模板剂,理论上来说应该出现相似或一致的结果,但实验结果与理论推测偏差较大。由于所用碳前驱体相同,所以实验结果的差异应该源自于 F127 和 P123 的不同。对比 F127 和 P123 的结构可以发现,两者虽同为三嵌段共聚物,但是 EO 与 PO 链段的比值明显不同。三嵌段共聚物的模板剂加入溶剂中后,会形成棒状胶束^[11]。当加入碳源酚醛树脂后,酚醛树脂中的羟基可以与 EO 段的通过氢键作用,使其附着在表面活性剂胶束表面。在随后的高温碳化过程中,其中 PO 段被烧出,其留下的空间就形成了介孔碳的孔道,而 EO 嵌段与酚醛树脂收缩为骨架。

由于 P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) 的 EO 链段长度的远远小于 F127($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) 的 EO 链段长度,因此在高温碳化过程中以纯 P123 为模板剂的样品骨架坍塌严重,无法形成有序孔道结构。由此可以推断出 EO 与 PO 链段的比值对介孔材料的孔隙结构与孔径大小具有一定的影响。因此,可以通过改变 EO 与 PO 链段的比值^[4-6]来调控介孔材料的孔道结构与孔径大小。

2.2 复合模板剂对有序介孔碳的影响

根据上述试验结果与分析,在其他条件不改变的前提下,以不同比例混合的 F127 和 P123 作为模板剂,改变 EO 与 PO 链段的比值,能够制备出不同的介孔材料,样品标记为 CPx(x 为 P123 在活性剂中的质量分数)。

2.2.1 晶体结构

图 2 是复合模板剂制备的介孔碳的 XRD 测试结果。从图 2 可以看出,所有样品均出现 2 个明显

的衍射峰,它们分别归属于六方晶系的 $[100]$ 和 $[110]$ 晶面^[10]。说明采用 P123/F127 复合模板剂所制得的介孔碳具有介孔有序性,这与单独使用 F127 作为模板剂结果相类似。但是加入 P123 后的样品均比单独使用 F127 作为模板剂所得样品的 $[100]$ 晶面衍射峰尖锐,表明加入一定量的 P123 后样品的有序度在提高。但是,随着表面活性剂 P123 加入量的提高,对应 2θ 值依次减小,CP25、CP33 和 CP50 对应 2θ 值分别是 0.804° 、 0.756° 和 0.746° ,同时 $[100]$ 晶面衍射峰的峰强会减小,并伴随发生衍射峰的宽化。这表明所合成介孔碳样品的有序度在依次减小。当 P123 与 F127 的质量比为 $1:3$ 时, d_{100} 与 d_{110} 相对比例符合 $1:(1/\sqrt{3})$ ^[10],为典型的二维六方结构。

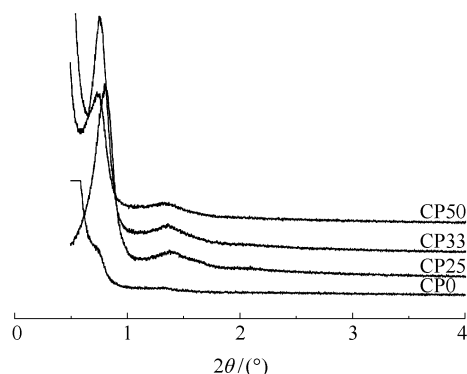


图2 不同 P123 和 F127 质量比下合成的介孔碳的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the carbons obtained with different ratios of P123 and F127

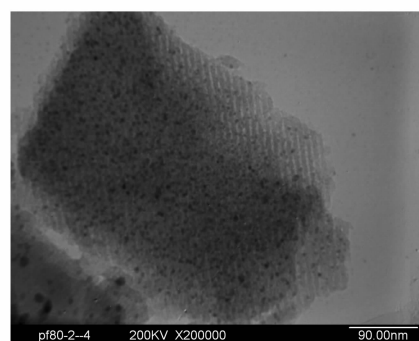
2.2.2 形貌

样品 CP0 和样品 CP25 的 TEM 照片如图 3 所示。图 3(b)呈现出大范围内有序的条形阵列结构,与图 3(a)相比,可以看出,在添加了 P123 后,样品有序性较单独采用 F127 有明显提高。

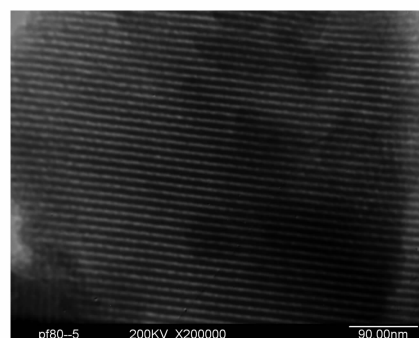
2.2.3 N_2 吸脱附曲线

图 4 是样品 CP0 和样品 CP25 的 N_2 吸脱附等温线。从图 4 可知,二者均呈现出典型 Langmuir IV 型吸附。在较低压区内,吸附层的厚度随着压力的增加而增加,在较高 p/p_0 处出现了明显滞后环,表现为介孔材料的特征^[12]。其滞后环的形状为典型的六方孔道的吸脱附模型,这与 XRD 的测试结果相吻合。

通过对两者进行氮气等温吸附测试,得到孔径分布,结果见图 5。从图 5 可以看出,样品均具有较窄的孔径分布。



(a) CP0



(b) CP25

图3 CP0 和 CP25 介孔碳的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of the carbons obtained with CP0 and CP25

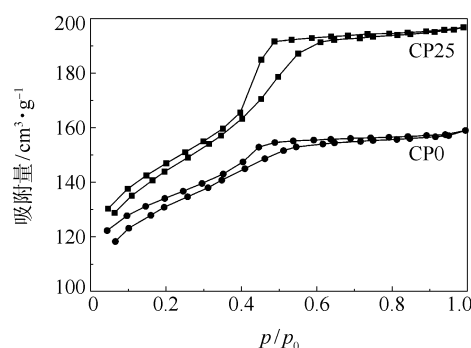


图4 CP0 和 CP25 介孔碳的 N_2 吸脱附等温线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of the carbons obtained with CP0 and CP25

根据图 4 和图 5 计算得到孔隙结构参数见表 1。

从表 1 中可以看出,使用 P123/F127 复合模板剂和单独使用 F127 碳化样品的 BET 比表面积分别为 498.5 和 $458.0\text{ m}^2/\text{g}$,两者均具有较窄的孔径分布,孔径分别集中在 3.41 和 3.42 nm ,说明样品具有均一的孔结构。但通过对比可以发现,使用 P123/F127 复合模板剂后样品介孔的孔容从 $0.115\text{ cm}^3/\text{g}$ 增大到 $0.173\text{ cm}^3/\text{g}$,介孔的比表面积也从

127 m²/g 增加到 167 m²/g,表明加入 P123 后样品的介孔比例和中孔的孔容均有明显增大,增加比例分别为 50% 和 31%。

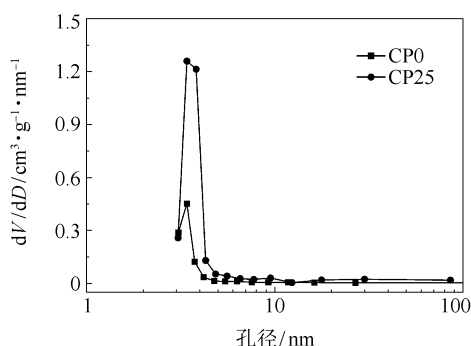


图 5 CP0 和 CP25 介孔碳的 BJH 孔径分布曲线
Fig.5 BJH pore size distribution of the carbons obtained with CP0 and CP25

表 1 CP0 和 CP25 介孔碳的孔结构参数
Table 1 Pore parameters of the carbons obtained with CP0 and CP25

样品	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BJH}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{BJH}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{BJH}} / \text{nm}$
CP0	458.0	127	0.115	3.42
CP25	498.5	167	0.173	3.41

采用 P123/F127 复合模板剂之所以获得不同结构的介孔材料,其原因仍然在于模板剂组成中 PO 与 EO 比例的改变。选用三嵌段共聚物作为模板剂,在它形成胶束时,由于介孔材料的孔结构主要取决于其导向剂中疏水部分(PO)大小,因此使用 P123/F127 复合模板剂改变了表面活性剂的结构,调节了 PO 部分的比例,使它处于一个合适的范围,比单独使用 F127 作为模板剂具有更有序的导向作用,因而介孔结构更加明显。在此合成体系中 PO 部分对于所得介孔碳的结构有序性起着关键性作用,所以 P123 与 F127 的质量比应该严格控制。

3 结论

(1)以自制的酚醛树脂为碳前驱体,P123/F127 为复合模板剂,可以制备具有二维六方结构、孔径分布窄的有序介孔碳。

(2)复合表面活性剂质量比直接影响介孔碳孔道有序性及孔径分布。P123 的加入有利于介孔比例和介孔孔容的增加,增加比例分别为 50% 和 31%;当 $m(\text{P123})/m(\text{F127}) = 1/3$ 时,所得介孔碳

BET 比表面积为 498.5 m²/g,介孔孔容为 0.173 cm³/g,比表面积为 167 m²/g,平均孔径为 3.41 nm。

参考文献:

- [1] 张香兰,徐德平,陈清如.中孔炭的催化制备方法[J].炭素,2001(2):22-25.
Zhang X L, Xu D P, Cheng Q R. Preparation of activated carbon with mesopore by catalyzed methold[J]. Carbon, 2001(2): 22-25. (in Chinese)
- [2] Tanaka S, Norikazu N, Egashira Y, et al. Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite[J]. Chem Commun, 2005(17): 2125-2127.
- [3] Zhang F, Meng Y, Gu D, et al. Facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with *la3d* bicontinuous cubic structure[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(39): 13508-13509.
- [4] Viveka A, Flodstrom K. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 59: 167-176.
- [5] Pius K, Andrew F, Viveka A, et al. Triblock copolymers as templates in mesoporous silica formation: Structural dependence on polymer chain length and synthesis temperature[J]. Langmuir, 2001, 17: 5398-5402.
- [6] Meng Y, Gu D, Zhang F, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 117: 7215-7221.
- [7] Liu C Y, Li L X, Song H H, et al. Facile synthesis of ordered mesoporous carbons from F108/Resorcinol-formaldehyde composites obtained in basic media[J]. Chem Commun, 2007(7): 757-759.
- [8] Zhang F Q, Gu D, Yu T, et al. Mesoporous carbon single-crystals from organic-organic self-assembly[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(25): 7746-7747.
- [9] Hu Z H, Srinivasan M, Ni Y M. Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon[J]. Adv Mater, 2000, 12: 62-65.
- [10] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279: 548-552.
- [11] 胡福增.材料表面与界面[M].上海:华东理工大学出版社,2008.
Hu F Z. Surface and interface of materials[M]. Shanghai: China East University of Science and Technology Press, 2008. (in Chinese)

- [12] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3169–3183.

Effects of the template on pore size and extent of order of mesoporous carbons

ZHANG YaXin ZHANG XueJun

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ordered mesoporous carbons have been synthesized through the evaporation-induced self-assembly method, by using phenol formaldehyde resin as carbon source and three triblock co-polymer systems—F127, P123, and P123/F127—as templates. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and N_2 adsorption-desorption measurements. The effects of the different templates on the pore structure and extent of order were investigated. The results show that a hexagonal ordered structure can be formed much more readily by using F127 as the template rather than P123. Compared with F127 as a single template, a mixed P123/F127 template favored the formation of carbons with well-ordered hexagonal mesostructures and the mesopore volume and specific surface area increased by as much as 50% and 31%, respectively. When the mass of P123 to F127 was 1:3, an ordered mesoporous carbon with a BET specific surface area of $498.5 \text{ m}^2/\text{g}$, mesopore volume of $0.173 \text{ cm}^3/\text{g}$, mesopore surface area of $167 \text{ m}^2/\text{g}$ and average pore size of 3.41 nm was obtained.

Key words: mesoporous carbon; triblock co-polymers; pore size; pore volume