

有序中孔炭球的自组装合成及其结构控制

卢丰, 龙东辉, 乔文明, 詹亮, 凌立成

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 以间苯二酚-糠醛低聚物为炭前驱体, 三嵌段共聚物 F127 为结构导向剂, 通过悬浮辅助的蒸发诱导自组装乳化成球, 高温炭化后得到有序中孔炭球。考察了乳化剂用量和搅拌速度对有序中孔炭球的粒径和表面形貌影响, 嵌段共聚物 F127 与间苯二酚摩尔比 (F127/R) 及间苯二酚-糠醛反应时间对有序中孔炭球的微观结构影响。结果表明: 当乳化剂用量从 0.1 vol% 增加到 2.0 vol%, 有序中孔炭球的粒径从 400 μm 减小到 100 μm ; 在乳化剂用量相同时, 搅拌速度从 100 r/min 增加到 600 r/min, 有序中孔炭球的粒径从 341 μm 减小到 60 μm ; 当 F127/R 的比值为 0.008、0.015 和 0.025 时, 分别制得三维体心立方、二维六方和无序蠕虫结构的中孔炭球。

关键词: 有序中孔炭球; 蒸发诱导自组装; 悬浮; 结构控制

中图分类号: TB33

文献标识码: A

Structure Control of Ordered Mesoporous Carbon Spheres Prepared from Suspension-assist Evaporation-induced Self-assembly

LU Feng, LONG Dong-Hui, QIAO Wen-Ming, ZHAN Liang, LING Li-Cheng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Ordered mesoporous carbon spheres (OMCs) were synthesized by suspension-assist evaporation-induced self-assembly of resorcinol-furfural oligomers and triblock copolymer F127. The effects of emulsifier concentration and stirring speed on the particle size and morphology of OMCs were investigated. The effects of F127/resorcinol ratio and reaction time of resorcinol with furfural on the mesostructure of OMCs were evaluated. It is found that the particle size can be controlled in the range from 60 μm to 400 μm by changing emulsifier concentration from 0.1 vol% to 2.0 vol% or stirring speed from 100 r/min to 600 r/min. The mesostructure of OMCs can be turned by varying the F127/resorcinol ratio or the reaction time of resorcinol with furfural. OMCs with 3-D body-centered cubic, 2-D hexagonal and wormlike mesostructures are obtained with the F127/resorcinol ratio of 0.008, 0.015 and 0.025, respectively.

Key words: ordered mesoporous carbon spheres; evaporation-induced self-assembly; suspension; structure control

中孔炭材料具有较高的比表面积和孔容以及良好的导电性、生物相容性和耐腐蚀性等特点, 在电化学电极材料、催化剂载体、色谱柱吸附剂、蛋白质分离等领域有巨大应用前景^[1,2]。目前制备中孔炭材料的主要方法有物理或化学活化法、催化活化法、聚合物溶胶-凝胶炭化法和硬模板法^[3,4]。活化法所制中孔炭的结构控制和中孔率的提高难度较大。溶胶-凝胶法所制中孔炭在一定程度上孔结构可通过反应条件调控, 但孔道无序、孔径分布较宽。使用介孔分子筛

等无机模板制备出的中孔炭具有结构有序, 孔径分布均一等特点, 但需要合成所用模板、去除模板等复杂步骤, 影响和制约了它的应用^[5,6]。

最近, 赵东元等以三嵌段共聚物作为结构导向剂, 苯酚-甲醛树脂为炭源, 通过溶剂蒸发诱导自组装方法, 制备出高度有序的中孔炭材料^[7,9]。通过改变三嵌段共聚物的种类及其与酚醛树脂的比例, 得到了一系列不同孔道空间排布 (如 Im3m, Id3d, P6mm) 的有序中孔炭^[10-12]。与硬模板路线相比, 直接自组装合成有序中孔

收稿日期: 2008-09-08, 收到修改稿日期: 2009-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(50730003); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0285)

作者简介: 卢丰(1984-), 男, 硕士研究生。E-mail: lhf172625459@yahoo.com.cn

通讯联系人: 乔文明, 教授。E-mail: qiaowm@ecust.edu.cn

炭材料具有工艺简单、重复性好、结构高度有序、可控性高等优点,已成为多孔炭材料研究的一个热点。

溶剂蒸发诱导自组装方法需要足够大的气液界面促进溶剂的挥发,且得到的产品为机械性能极差的炭膜,不适合大规模工业化生产和应用。本研究通过反相乳化作用,将前驱体溶液分散在液体石蜡中,增大蒸发所需的界面,目的在于实现较小的空间内的有序中孔炭的大规模生产,并通过考察乳化条件和前驱体组成对其结构的影响,制备出微观结构和宏观形貌可控的有序中孔炭球。

1 实验

1.1 制备

将间苯二酚和糠醛按比例溶解于乙醇中,加入少量 HCl 催化剂,在 30℃ 下反应 30min, 然后加入嵌段共聚物 F127 及固化剂六亚甲基四胺, 搅拌 10min 至反应溶液澄清, 即得到预聚体溶液。间苯二酚:糠醛:乙醇:HCl:六亚甲基四胺摩尔比固定为 1:1.5:30:0.005:0.015, 改变 F127:间苯二酚摩尔比 (F127/R) 在 0.008 ~ 0.025 之间以得到不同结构的中孔炭。

将 500mL 液体石蜡和 0.5 ~ 10.0 mL 乳化剂司盘 80 (Span 80) 置于 1L 反应釜中, 升温至 65℃, 以 100 ~ 600r/min 的速度搅拌。取 50mL 预聚体溶液缓慢倒入反应釜中, 搅拌 1h 后升温至 100℃, 继续搅拌 5h, 直至前驱体树脂固化。所得产品经过滤、洗涤、干燥后得到红黑色球状有机物。最后, 将球状有机物置于炭化炉中在高纯 N₂ 保护下以 5℃/min 的升温速率升到 800℃, 并在该温度下炭化 3h, 即可得到球状有序中孔炭。

1.2 表征

用 Malvern 公司 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测定有序中孔炭球的粒径分布和平均体积粒径。采用 JSM -6360LV 型扫描电子显微镜来观察球状有序中孔炭外观形貌。小角 XRD 测试在日本 Rigaku D/max 2550 型 X 射线粉末衍射仪上进行。样品的微观结构采用 JEOL 2100 型透射电镜观察, 操作电压为 200kV。样品的氮气吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP2020 物理吸附仪测量。用 BET 法计算比表面 S_{BET} , 用 t -plot 法计算微孔表面 S_{mic} 、微孔孔容 V_{mic} 和外孔表面 V_{ext} , 中孔孔容 V_{meso} 和中孔孔径分布 D_p 用 BJH 方程拟合氮气脱附等温线得到。

2 结果与讨论

2.1 粒径控制

2.1.1 乳化剂用量对球径的影响

固定搅拌速度为 400r/min, 通过改变乳化剂 Span 80 在液体石蜡中的用量, 制备出一系列不同形貌和粒径的有序中孔炭球, 其粒径分布曲线和表面形貌照片分别见图 1 和图 2。从中可以看出, 在 0.1vol% 乳化剂浓度下所制得的小球粒径约 400 μm , 球形度较差, 且表面明显有裂纹。随着乳化剂用量的增加, 小球的粒径逐渐减小, 球形度逐渐增强, 表面也趋于光滑。但进一步增加乳化剂浓度至 2.0vol%, 小球的平均粒径与 0.5vol% 浓度下所制得小球粒径相当, 表面形貌也极为相似, 仅粒径分布范围变窄。

当乳液中的乳化剂浓度较低时, 体系是热力学不稳定体系, 小液滴界面上吸附的乳化剂量少, 界面保护膜强度较差, 形成的液滴不稳定, 在搅拌过程中易发生碰撞并相互结合, 从而形成变形并且表面不光滑的较大颗粒。但随着乳化剂浓度的增加, 界面膜由比较紧密排列的、定向吸附的乳化剂分子组成, 这样形成的界面膜强度高, 可大大提高乳状液的稳定性, 因此有利于小颗粒的形成。

2.1.2 搅拌速度对球径的影响

固定 Span 80 浓度 0.5vol% 不变, 通过改变搅拌速度, 制备出大小不同的有序中孔炭球, 其粒径分布和表面形貌照片分别如图 3 和图 4 所示。实验中 600、400、200 和 100r/min 搅拌速度下得到的有序中孔炭球的平均粒径分别为 60、110、185 和 341 μm 。且所有样品均为表面较光滑的小球。可以看出, 搅拌速度越小, 得到的有序中孔炭球粒径越大。如果进一步降低搅拌速度, 粒径超过 1mm 的小球都能得到, 但反应釜底部和搅拌桨上有大量结块出现。如果进一步增加搅拌速度, 会使颗粒之间的碰撞几率增加, 容易发生聚集, 从而得到不规则的块状物体, 无法制备出完好的小球。增大搅拌速度, 剪切作用力增强, 分散的作用显著, 液滴粒径相应变小。

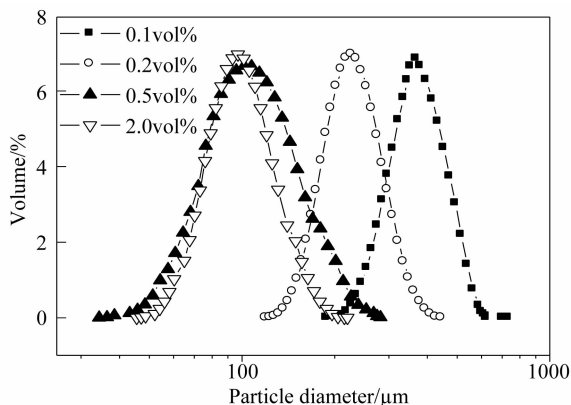


图1 不同乳化剂浓度下所制有序中孔炭球的粒径分布曲线
Fig.1 Particle size distributions of ordered mesoporous carbon spheres prepared with different emulsifier concentrations

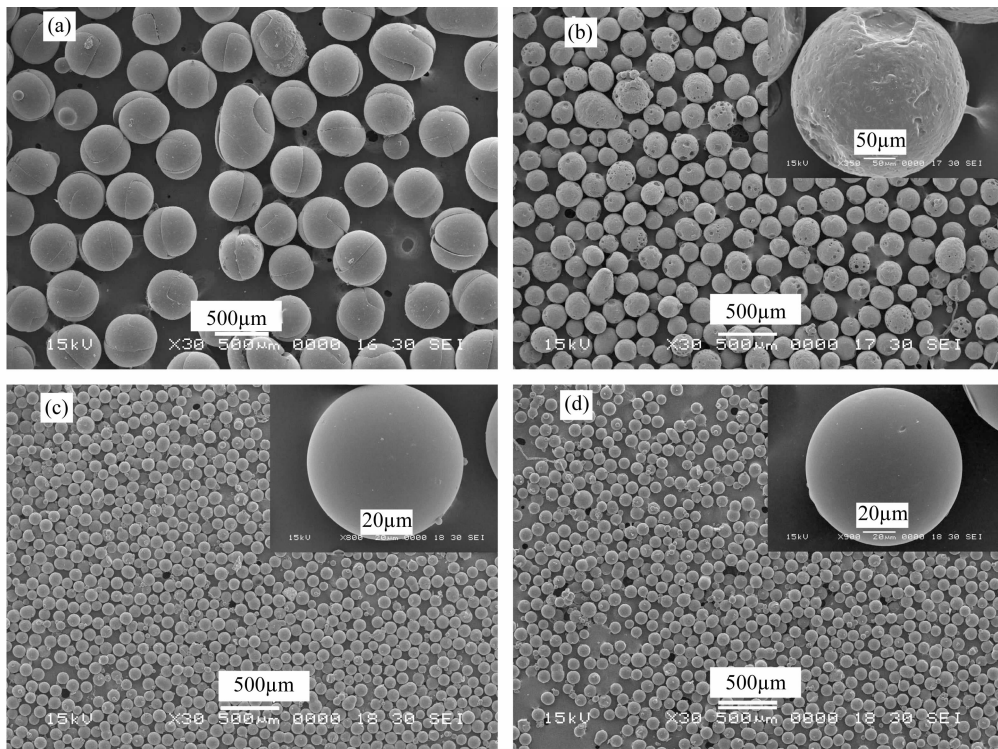


图 2 不同乳化剂浓度下所制有序中孔炭球的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of ordered mesoporous carbon spheres prepared with different emulsifier concentrations
(a) 0.1vol% , (b) 0.2vol% , (c) 0.5vol% , (d) 2.0vol%

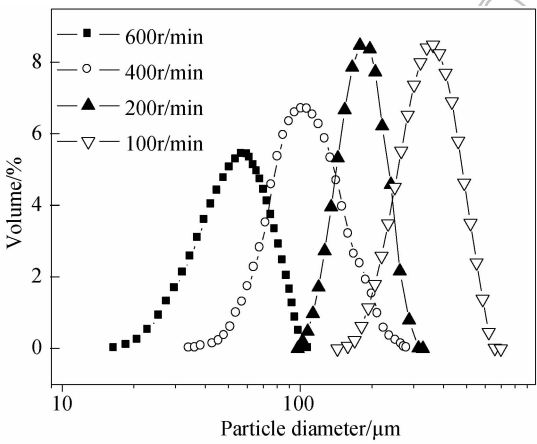


图 3 不同搅拌速度下所制有序中孔炭球的粒径分布曲线
Fig. 3 Particle size distributions of ordered mesoporous carbon spheres prepared at different stirring speeds

2.2 孔结构控制

2.2.1 F127/R 对孔结构的影响

由于间苯二酚具有两个羟基官能团,因而间苯二酚-糠醛低聚物具有一定的亲水性,易于与三嵌段共聚物的亲水性聚氧乙烯链发生氢键作用,从而使聚氧乙烯链部分体积溶胀. 随着 F127/R 的比例变化,不同程度的体积溶胀使得三嵌段共聚物组装成具有不同亲水/疏水界面曲率结构的中间相,因而能够得到不同对称性的介观结构. 本实验中,在相同乳化条件下,改变前驱体溶液中的 F127 与间苯二酚摩尔比例,

制得不同孔道空间排布的有序中孔炭球. 所得材料的 XRD 图谱如图 5 所示. 在较低的 F127/R 比值下, XRD 谱上呈现一个较强和两个较弱的衍射峰,分别对应于体心立方结构(Im3m)的(110)、(200)和(211)晶面散射. 根据(110)峰可计算出晶胞参数为 12.1nm. 增加 F127/R 比值至 0.015, XRD 图谱上出现 3 个明显的衍射峰, d 值的比例为 $1:(1/\sqrt{3}):(1/\sqrt{4})$, 对应于 P6mm 对称性的(10)、(11)和(20)晶面散射,表明该样品为二维六方结构. 该样品的晶胞参数计算为 10.4nm. 进一步增加 F127/R 比值至 0.025, 只有一个很弱的肩峰出现在 2θ 约 0.96° 处,表明该样品仅有较低的有序结构.

有序中孔炭球的结构进一步被 TEM 证实. 图 6(a) ~ (c) 是 F127/R 为 0.008 下所制样品沿[111]、[100] 和[110]方向的特征电子显微像. 通过对 TEM 图像的快速傅立叶变换分析,可以得到高衍射指数的晶面衍射,表明其具有有序的三维体心立方的 Im3m 介观结构. 但在 TEM 观察过程中,发现该样品在其他区域也有少量的无序蠕虫结构和二维六方结构等结构缺陷. 图 6(d) 和(e)显示为 P6mm 介观结构中的典型的条纹型[001]和六方型[110]两个晶面,证明 F127/R 为 0.015 下所制炭球具有高度有序的二维六方结构. TEM 分析得到的晶胞参数为 10nm, 和 XRD 计算结构一致. 在观察中未发现其他相的存在,

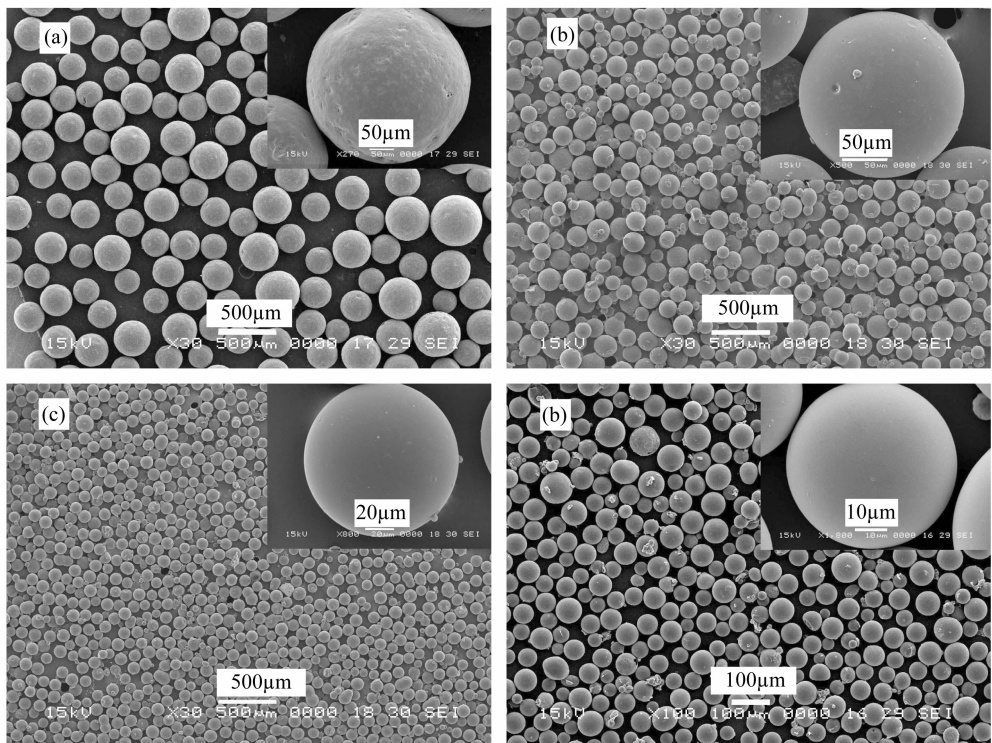


图 4 不同搅拌速度下所制有序中孔炭球的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of ordered mesoporous carbon spheres prepared at different stirring speeds

(a) 100r/min; (b) 200r/min; (c) 400r/min; (d) 600r/min

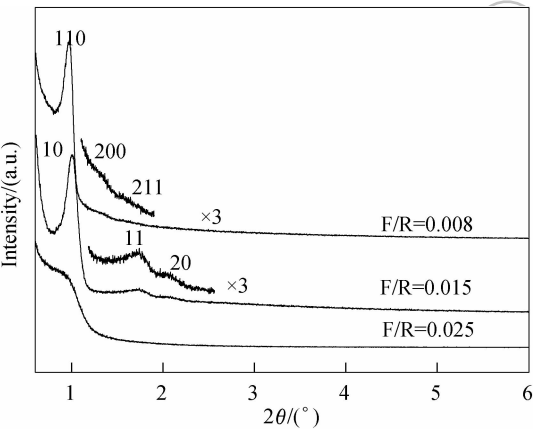


图 5 不同 F127/R 比值下所制有序中孔炭球的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of ordered mesoporous carbon spheres prepared with different F127/R ratios

说明该材料二维六方结构纯度极高。图 6(f) 为 F127/R 为 0.025 所制得的炭球的微观结构。从中可以看出该材料由相互扭曲的孔道组成,具有典型的蠕虫结构特征。

样品的氮气吸附等温线和相应的 BJH 脱附孔径分布如图 7 所示。所有等温线均为 VI 型,有着明显的毛细凝聚段,说明其具有中孔结构。其中, F/R 为 0.008 和 0.015 时所制得的两个样品等温线极其相似,仅在相对压力为 0.4 ~ 0.6 之间存在滞后,具有极窄的孔径分布,平均孔径均为 3.5nm。而 F/R 为

0.025 时所制样品存在较宽的滞后环,孔径分布在 3 ~ 6nm 之间。样品的孔结构参数也列于表 1。其中,样品的比表面积在 700m²/g 左右,孔容在 0.5cm³/g 左右,中孔孔容随 F/R 增大呈现增加趋势。

2.2.2 间苯二酚-糠醛反应时间对孔结构的影响

间苯二酚-糠醛反应时间决定低聚物的聚合程度和分子量。随着反应时间的延长,聚合物的空间位阻、链的延展和分歧逐渐增加,因而导致聚合物的亲水性能下降,粘度增强。其与嵌段共聚物的氢键作用力也随之下降,进而影响自组装的过程和最终产品质量。本实验中,固定反应物组成条件,改变间苯二酚-糠醛反应时间,制备出具有相似粒径分布但微观结构不同的有序中孔炭球。样品的小角 XRD 图谱如图 8 所示。结果发现,随着反应时间的延长,XRD 的衍射峰逐渐变弱,有序化程度随之降低。但反应时间延长至 1h 时,甚至没有得到有序结构。样品的孔结构参数也列于表 1,从中可以看出随反应时间的延长,比表面积和孔容具有明显的下降趋势。

3 结论

1) 以间苯二酚-糠醛低聚物为炭前驱体,三嵌段共聚物 F127 为结构导向剂,形成前驱体乙醇溶液。以液体石蜡为连续相,Span 80 作为乳化剂,在机械搅拌作用下,形成反相乳液体系,经过乙醇蒸发诱导有

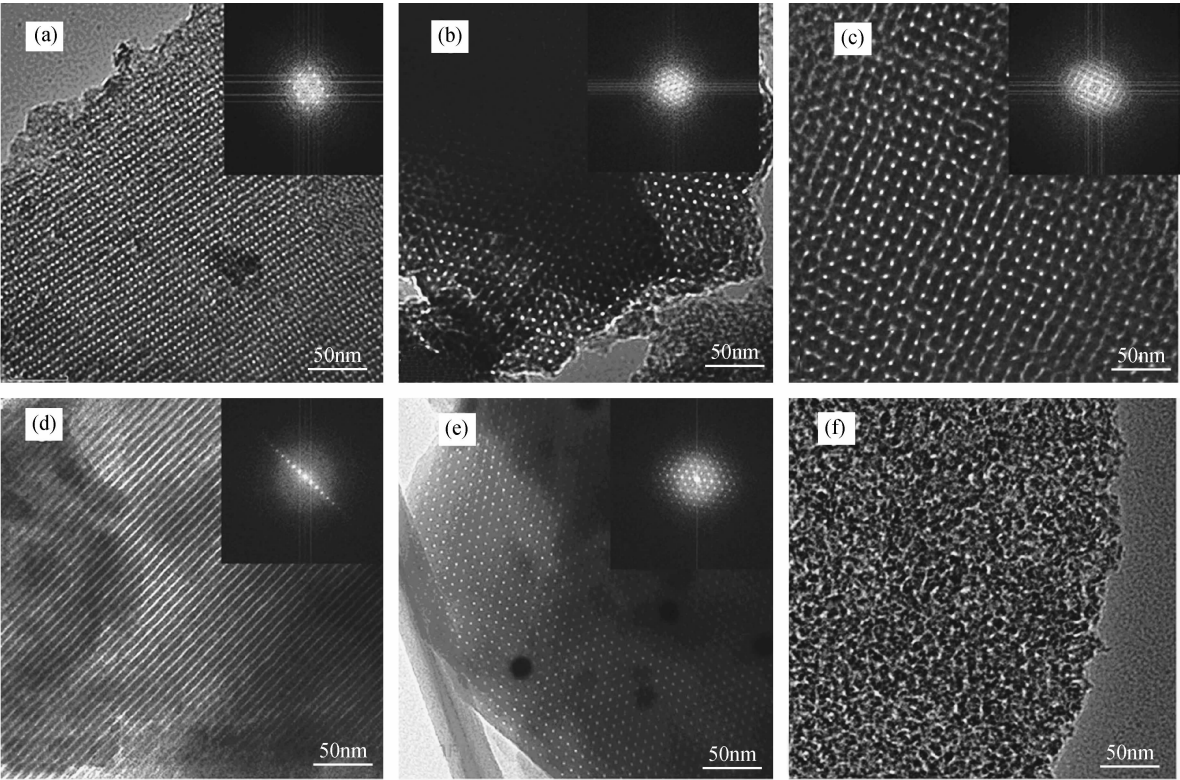


图 6 不同 F127/R 比值下所制有序中孔炭球的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of ordered mesoporous carbon spheres prepared with different F127/R ratios (a-c) F127/R = 0.008, recorded from [111], [100] and [110] respectively; (d-e) F127/R = 0.015, recorded from [001] and [110] direction, respectively; (f) F127/R = 0.025

表 1 有序中孔炭球的结构参数

Table 1 Structure parameters of ordered mesoporous carbon spheres

F127/R mol/mol	t^a /min	S_{BET} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ext} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{mic} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{mes} /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D /nm
0.008	30	785	278	507	0.50	0.26	3.4
0.015	30	763	320	443	0.51	0.30	3.4
0.025	30	685	284	401	0.68	0.47	4.1
0.008	45	719	280	439	0.44	0.23	3.4
0.008	60	516	115	401	0.27	0.04	/

^a The reaction time.

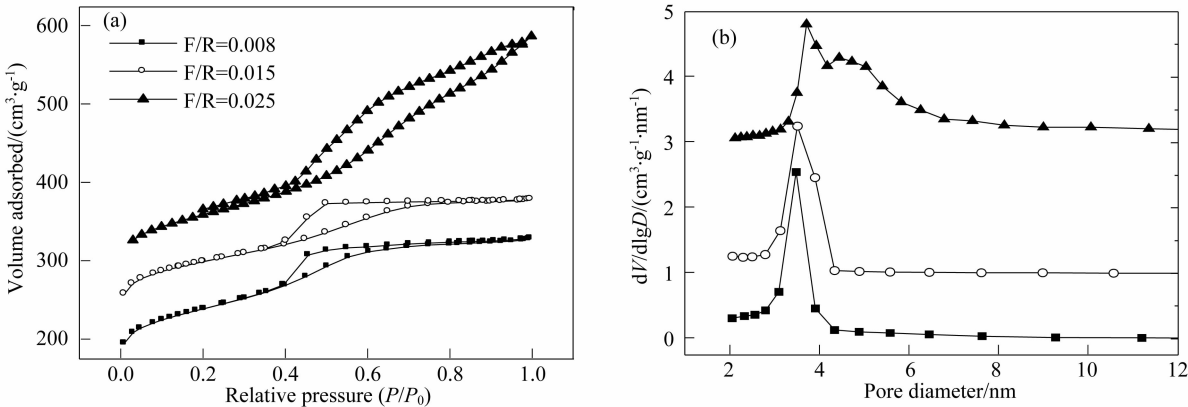


图 7 不同 F127/R 比值下所制有序中孔炭球的氮气吸附等温线(a)和相应的 BJH 孔径分布曲线(b)
Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms(a) and the resulting BJH pore size distributions(b) of ordered mesoporous carbon spheres prepared with different F127/R ratios

The isotherms F/R = 0.015 and F/R = 0.025 are offset vertically by 50 and $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ for clearly

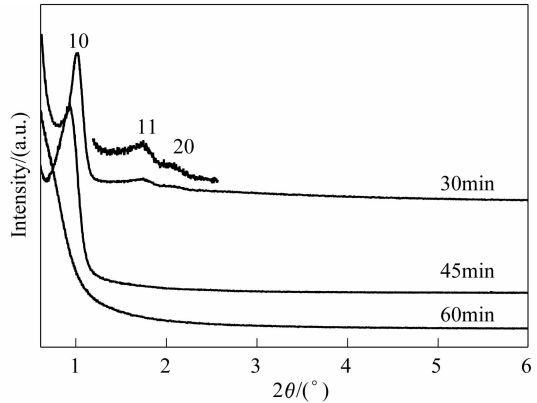


图 8 不同反应时间下所制有序中孔炭球的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of ordered mesoporous carbon spheres prepared with different reaction times

机-有机自组装、热固化和炭化,制备出粒径和结构可控的有序中孔炭球.

2) 有序的中孔炭球的粒径可以通过乳化过程条件控制. 在相同搅拌速度下,通过增加 Span 80 的用量,所制得的有序中孔炭球的粒径逐渐减小,但增加到一定程度后炭球粒径变化不明显;在相同 Span 80 用量的条件下,所制得的有序中孔炭球的粒径随搅拌速度增加而减小.

3) 有序中孔炭球的孔道空间排布可以通过改变 F127/R 比值调节. 在 $F127/R = 0.008$ 时,所制得的炭球具有三维体心立方结构 ($Im3m$);在 $F127/R = 0.015$ 时所制得的炭球具有二维六方结构 ($P6mm$);在 $F127/R = 0.025$ 时所制得的炭球具有无序的蠕虫结构.

4) 在相同反应物组成条件下,延长间苯二酚-糠醛反应时间,所制得的炭球的有序化程度下降. 当时间延长至 1h 时,不能得到有序中孔的炭球.

参考文献:

[1] Byrne J F, Marsh H. Porosity in Carbons, Characterization and Applications. ed. Patrick J W. New York: Halsted Press, 1995: 2-42.

[2] 徐顺建, 乔冠军, 王红洁, 等(XU Shun-Jian, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(5): 971-974.

[3] Amit Dubey, Braj Gopal Mishra, Divya Sachdev. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **338**(1): 20-26.

[4] 栾广贵, 刘振辉. 炭素, 2005, (4): 15-20.

[5] Lu An-hui, Schmidt Wolfgang, Schtith Ferdi. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(3): 181-185.

[6] 李青, 曾昌凤, 张利雄. 化工进展, 2003, **22**(12): 1269-1273.

[7] Huang Yan, Cai Hua-qiang, Zhao Dong-yuan, *et al. Angewandte Chemie*, 2007, **119**(7): 1107-1111.

[8] Meng Yan, Gu Dong, Zhao Dong-yuan, *et al. Angewandte Chemie*, 2005, **117**(43): 7215-7221.

[9] Meng Yan, Gu Dong, Zhao Dong-yuan, *et al. Chem. Mater.*, 2006, **18**(18): 4447-4464.

[10] Huang Yan, Cai Hua-qiang, Zhao Dong-yuan, *et al. Chemistry-An Asian Journal*, 2007, **2**(10): 1282-1289.

[11] Grosso D, Cagnol F, Sanchez C, *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**(4): 309-322.

[12] Liang Cheng-du, Hong Kun-lun, Dai Sheng, *et al. Angewandte Chemie*, 2004, **116**(43): 5909-5913.