

工业酚醛树脂制备有序介孔炭性能研究

何敏霞, 祝建中*, 丁莹, 陈胜鲁, 曹阳

(河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室及河海大学环境学院,
江苏南京210098)

摘要:以不同分子质量的工业酚醛树脂和自制的酚醛树脂分别为炭前体,以三嵌段共聚物 F127 为模板剂,探究工业酚醛树脂合成有序介孔炭可行性。在有机-有机自组合法基础上,利用工业酚醛树脂成功制备出介孔炭材料。采用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和 N_2 吸脱附等技术手段对其结构、形貌进行表征,并探究材料对亚甲基蓝 (MB) 的吸附性能。结果表明:工业酚醛树脂可制备出有序介孔炭,其中 PF-8012 型工业酚醛树脂制备出的介孔炭材料 (MC-2) 和实验室自制酚醛树脂 (MC-0) 都呈二维六方介观结构,介孔都高度均一有序,MC-2 平均孔径为 3.9 nm,平均比表面积为 $604 \text{ m}^2/\text{g}$,MC-0 平均孔径为 3.4 nm,平均比表面积为 $517 \text{ m}^2/\text{g}$,两者吸附均符合二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温曲线,且 MC-2 平衡吸附量为 $70 \text{ m}^2/\text{g}$,大于 MC-0 的 $67 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

关键词:介孔炭;工业酚醛树脂;自组合法;亚甲基蓝

中图分类号:X13

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)09-0081-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.019

Preparation of ordered mesoporous carbon by using industrial phenolic resins

HE Min-xia, ZHU Jian-zhong*, DING Ying, CHEN Sheng-lu, CAO Yang

(Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lake of Ministry of Education
College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The feasibility of preparing ordered mesoporous carbon by using homemade phenolic resins and industrial phenolic resins with different molecular weights as carbon precursor, and triblock copolymer F127 as template, is performed. The mesoporous carbon is successfully prepared with industrial phenolic resin materials *via* organic-organic self-assembly method. SEM, TEM and N_2 adsorption-desorption techniques are used to characterize the structure and morphology of the obtained mesoporous carbon. The adsorption of methylene blue (MB) is also performed. The results show that the industrial phenolic resin can be used to prepare mesoporous carbon. The mesoporous carbon (MC-2) made from PF-8012 industrial phenolic resin and that (MC-0) made from the laboratory-made phenolic resin both have two dimensional hexagonal mesostructure and their mesoporous are highly uniform. The average pore diameter/average specific surface area of MC-2 and MC-0 are 3.9 nm/ $604 \text{ m}^2/\text{g}$ and 3.4 nm/ $517 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption behavior is both in line with second-order kinetics and Langmuir adsorption isotherms. And the equilibrium adsorption capacity of MC-2 ($70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) is larger than that of MC-0 ($67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Key words: mesoporous carbon; industrial phenolic resins; self-assembly method; methylene blue

介孔炭优异的物化性质使其在吸附净化分离^[1-3]、催化^[4]、电化学^[5-6]和能量存储^[7]等领域具有巨大的应用潜力。传统的介孔炭制备方法有催化活化法和有机凝胶炭化法,但其孔径分布难以控制。目前常用的合成方法有硬模板法^[8]和自组合法^[9-10]。自组合法^[11]由于其工艺简单可靠,重复性好,无需脱模等优点,因而受到广泛使用。目前自组合法已日趋成熟,2005年,Meng等^[12]以苯酚与甲醛形成的可溶性甲阶酚醛树脂为炭前体,制备出有序介孔有机物和炭膜。2010年,张雅心和张学

军^[13]以自制的酚醛树脂为炭前体,三嵌段共聚物 F127 为模板剂,成功制备出孔径分布窄的、具有二维六方结构有序介孔炭。自组合法制备介孔炭时,通常选择富含羟基的酚类和甲醛自行合成的酚醛树脂作为炭前驱体,自制酚醛树脂过程耗时长,历经加热、保温、真空抽滤等,过程能耗高、产率低,因此不利于有序介孔炭的工业化生产。

笔者探究了以不同分子质量工业酚醛树脂作为炭前体,三嵌段共聚物 F127 作为模板剂制备了有序介孔炭。工业酚醛树脂价格低、来源广,可有效减轻

收稿日期:2015-03-25

基金项目:教育部留学人员回国启动基金(1061-51200312);中央高校(河海大学)基本科研业务费专项资金(B11020157);江苏水利科技项目基金(1091-51146012);江苏科技项目基金资助(1061-51334512)

作者简介:何敏霞(1992-),女,硕士,研究方向为介孔材料的制备与性能研究,282459145@qq.com;祝建中(1970-),男,博士,教授,主要从事环境材料的制备以及应用研究,通讯联系人,zhuky2006@hotmail.com。

制备过程的工作量,以期开发出简单、便捷、高效、成本较低的介孔炭制备过程,从而推动介孔炭在各个领域中的应用。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:酚醛树脂(PF-8011 型、PF-8012 型、PF-8013 型),工业级;F127($M_w = 12\ 600$)、甲醛、苯酚、氢氧化钠、氮气、浓盐酸、亚甲基蓝均为分析纯;实验用水为蒸馏水。

仪器:HJ-3 型数显恒温磁力搅拌器;S-3400N II 型扫描电子显微镜;H-800 型透射电子显微镜;Tristar II 3020 M 型全自动比表面积和孔隙分析仪;FTIR-8400s 型傅里叶变换红外光谱仪。

1.2 有序介孔炭的制备

将 10 g 模板剂 F127 溶于 100 g 无水乙醇,滴加 50 g 自制酚醛树脂的无水乙醇溶液(质量分数为 20%),放入 40℃ 烘箱中 6 h。然后将烘箱升温至 100℃,使其热聚合 24 h^[14]。最后将其放入管式炉中,在氮气气氛中进行炭化。升温过程为:0 ~ 200℃,100 min;200℃ 保持 10 min;200 ~ 400℃,200 min;400℃ 保持 240 min;400 ~ 700℃,175 min;700℃ 保持 3 h。冷却至室温,得到介孔炭材料,记为样 MC-0。将所用自制酚醛树脂分别换成 PF-8011 型、PF-8012 型和 PF-8013 型酚醛树脂,所得材料分别记为 MC-1、MC-2 和 MC-3。

1.3 吸附和表征

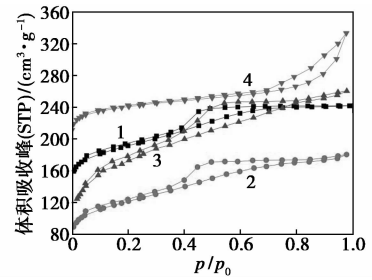
对所制备的介孔炭材料采用 N₂ 吸附-脱附、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)与傅里叶变换红外光测试(FT-IR)4 种技术手段进行表征分析。比表面积按照 Barrett-Emmett-Teller(BET)方法计算;总孔容由相对压力 $p/p_0 = 0.95$ 时 N₂ 吸附转化为液氮体积得到;微孔的面积和体积由 t-plot 方法得出;孔径分布按 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型通过吸附分支计算。

2 结果与讨论

2.1 N₂ 吸脱附曲线

4 种材料的 N₂ 吸附等温线均为 IV 型曲线,如图 1 所示。MC-0、MC-1、MC-2 在相对压力为 0.5 ~ 0.6 的范围内出现明显的突跃,表明材料具有较窄的孔径分布。3 个材料吸附曲线出现 H2 型的滞后环,说明材料孔隙具有三维笼状的介孔结构。材料 MC-3 在高压区出现 1 个滞回环,说明材料中

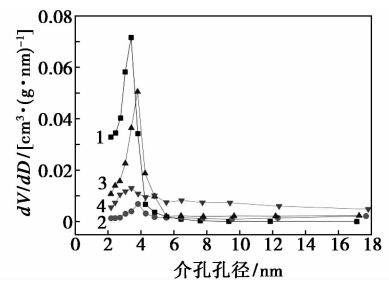
含有大量的微孔和一些大孔。这与图 2 的孔径分布图相吻合。



1—MC-0;2—MC-1;3—MC-2;3—MC-3

图 1 介孔炭材料的吸脱附平衡等温线

采用 BJH 模型吸-脱附等温线的吸附支得到的材料的孔径分布曲线,如图 2 所示。由图 2 可知,样品 MC-1 的孔径分布不够明显,但平均孔径维持在 3.5 nm 左右,如表 1 所示。但是样品 MC-3 没有看出孔径的集中分布区域,其分布范围很广,经过对其吸附等温线的分析,推断出材料存在着部分大孔,而且还存在很多微孔,介孔占的比例较小。样品 MC-0 和 MC-2 具有较窄的孔径分布,其孔径尺寸分布很集中,分别在 3.4 nm 和 3.9 nm 左右,与表 1 相吻合,说明样品结构是具有较为均匀集中的孔结构。



1—MC-0;2—MC-1;3—MC-2;3—MC-3

图 2 介孔炭材料的孔径分布

表 1 介孔炭材料的比表面积以及孔结构参数

样品	BET 比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/ nm
MC-0	517	295	0.2967	0.1220	3.4
MC-1	424	361	0.2944	0.1422	3.5
MC-2	604	528	0.4509	0.2063	3.9
MC-3	613	510	0.4589	0.1999	2.6

由表 1 可知,利用工业酚醛树脂可以制备出各方面符合的有序介孔炭材料。工业酚醛树脂与实验室自制的酚醛树脂制备的有序介孔炭的表现性能各方面都很相近。

2.2 扫描电镜与透射电镜

介孔炭材料的表面状态可通过 SEM 进行观察,如图 3 所示。MC-0、MC-2 和 MC-3 表面粗糙,粒子的尺寸大小不一,但在整体材料中分散较均匀;图 MC-1 呈块状,其中间开始裂解为小颗粒,这是由于在制备过程中,模板剂的脱除不充分,在 400℃ 的停留时间较短,导致 F127 没有被完全分解造成的。

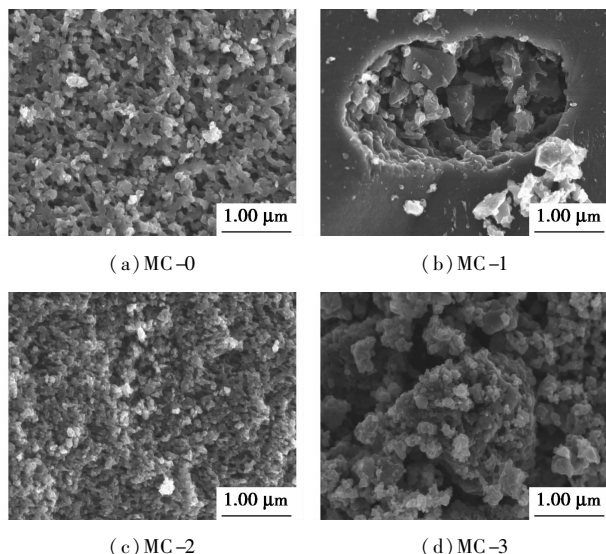


图 3 介孔炭材料的 SEM

从 N₂ 吸脱附曲线分析出 MC-0 和 MC-2 具有良好的孔结构,为此对这 2 个样品进行 TEM 测试,结果如图 4 所示。材料介孔结构为均匀有序的二维六方排列,具有良好的长程有序性,很好地对应了 N₂ 吸脱附分析结果,并且与 Zhao 等^[9]中的 FDU-15 保持一致。

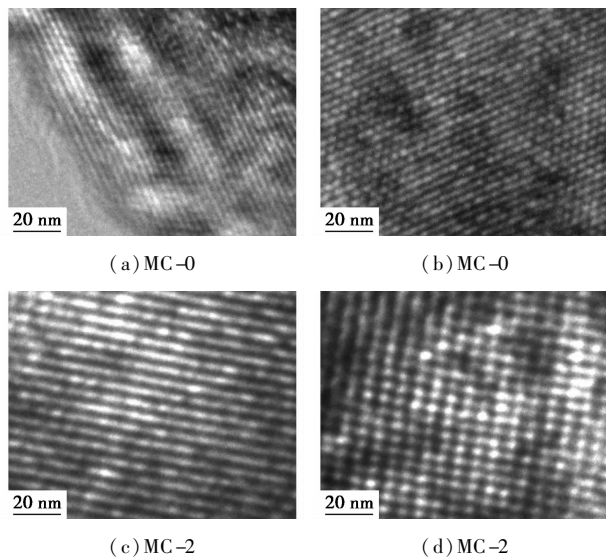
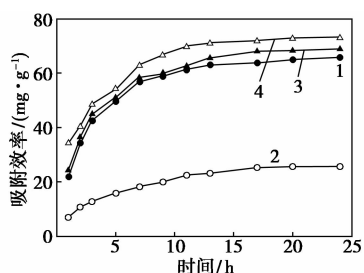


图 4 MC-0 和 MC-2 的 TEM 图

2.3 吸附特性

吸附效率随反应时间的变化情况如图 5 所示。



1—MC-0;2—MC-1;3—MC-2;3—MC-3

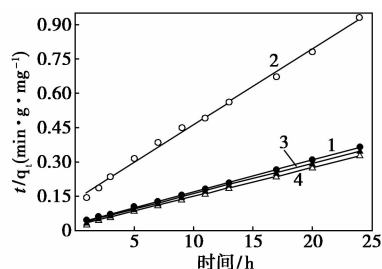
图 5 反应时间对吸附效率的影响

由图 5 可知,介孔炭材料对 MB 的吸附所需的平衡时间较长,均达到了 10 h,4 种材料的平衡吸附量大小为:MC-3 > MC-2 > MC-0 > MC-1。

利用准二级动力学方程式模拟亚甲基蓝分子在有序介孔炭上的吸附动力学,结果如图 6 和表 2 所示。

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (1)$$

式中, k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数;以 $t \cdot q_t^{-1}$ 为纵坐标,时间 t 为横坐标作图,方程中的 k_2 和 q_e 可分别通过直线的截距和斜率求得。



1—MC-0;2—MC-1;3—MC-2;3—MC-3

图 6 亚甲基蓝在介孔炭上吸附的准二级动力学

表 2 亚甲基蓝在介孔炭材料上吸附的动力学参数

Kinetic equation	MC-0	MC-1	MC-2	MC-3
$q(\text{exp})$	65.72	25.77	68.86	73.19
$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	6.67×10^{-3}	8.06×10^{-3}	6.12×10^{-3}	7.18×10^{-3}
$q_e(\text{theory}) / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	71.94	30.48	75.75	79.37
R^2	0.9995	0.9956	0.9995	0.9984

对于准二级动力学模拟,所有点基本都在一条直线上,线性相关系数 R^2 都在 0.99 以上,其理论平衡吸附量 $q_e(\text{theory})$ 与实验平衡吸附量 $q_e(\text{exp})$ 的偏差较小, t 与 $t \cdot q_t^{-1}$ 之间存在着良好的线性关系。因此,MB 在有序介孔炭上的吸附符合准二级动力学方程。

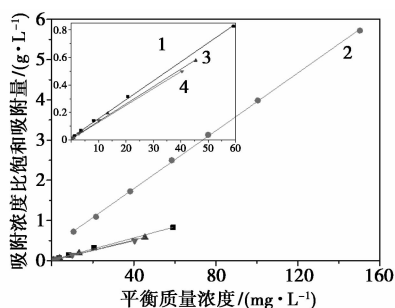
炭材料主要由介孔构成,有利于大分子有机物

的扩散,并吸附于其孔道表面及内部。亚甲基蓝分子的尺寸大小为 $1.41 \text{ nm} \times 0.55 \text{ nm} \times 0.16 \text{ nm}^{[15]}$, 而合成的介孔炭材料的孔道为规整的圆柱形,其孔径大小主要分布在 $3 \sim 4 \text{ nm}$ 左右,足以使亚甲基蓝分子进入其孔道中,充分地吸附在材料的表面和内部。

采用 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型对 MB 在介孔炭上的吸附进行模拟分析。通过直线模拟计算得出 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程各项参数,如表 3 所示。绘制出 Langmuir 模型线性拟合图如图 7 所示,4 种材料的 R^2 均大于 0.998,故 MB 在有序介孔炭上的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程,材料为均匀表面吸附或单分子层吸附。4 种有序介孔炭对 MB 均具有良好的吸附能力,MC-1 吸附效果最佳,其平衡吸附量都在 $140 \sim 160 \text{ mg/g}$,满足二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温模型。

表 3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程拟合参数

	Langmuir			Freundlich		
	$KL/(L \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$KF/(L \cdot \text{mg}^{-1})$	n	R^2
MC-0	0.7760	72.7273	0.9986	34.1311	4.6055	0.8758
MC-1	0.1021	27.7855	0.9996	9.79896	4.8082	0.9050
MC-2	1.2712	79.3021	0.9983	40.9393	4.8026	0.7592
MC-3	1.5857	81.9002	0.9987	43.7724	4.7423	0.8270



1—MC-0;2—MC-1;3—MC-2;4—MC-3

图 7 Langmuir 模型线性拟合

3 结论

(1)采用工业酚醛树脂作为炭源,利用三嵌段共聚物 F127 作为模板剂,在非水溶剂中利用自组合法可制备出有序介孔炭。在表观结构方面与 MC-0 十分相似,两者都有二维六角或三维立方结构,工业酚醛树脂制备的介孔炭 BET 比表面积在 $400 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径在 $3 \sim 4 \text{ nm}$ 之间,符合介孔范

围,MC-0 平均孔径为 3.4 nm ,平均比表面积为 $517 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(2)在吸附性能方面,工业酚醛树脂与实验室自制树脂制备的介孔炭对亚甲基蓝吸附平衡时间均为 10 h ,其中 MC-2 与 MC-0 平衡吸附量为 70 mg/g ,相差不大。两者的吸附均符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温模型。

(3)工业酚醛树脂价格低廉,其作为炭前驱为原材料制备有序介孔炭可节约大量的成本,同时可以简化制作工艺,所得产品稳定可靠,操作简便,对设备无特殊要求,具有良好的应用潜力,可大规模应用于商业化批量生产。

参考文献

- [1] 刘春艳,肖本能.有序介孔碳 CMK-3 负载离子液体催化 CO_2 与环氧化物合成环状碳酸酯[J].应用化学,2014,04:406-410.
- [2] 谢献娜,王华,韩金玉,等.磺酸化碳材料负载 Ru 催化剂催化纤维素水解、加氢反应[J].化学工业与工程,2014,04:6-12.
- [3] 朱瑶瑶,凌晓凤,苗小郁,等.载铁有序介孔碳材料的合成及对对氯酚的吸附性能[J].功能材料,2013,12:1694-1698.
- [4] 赵庆,胡宇翔,张凯,等.介孔碳、硫复合材料与室温钠硫电池[J].电化学,2013,06:544-549.
- [5] 涂高美.介孔炭材料的制备、表征及其吸附性能研究[D].浙江:浙江师范大学,2011.
- [6] 刘海晶,宋艳芳,王丛笑,等.天然生物前驱体制备微孔、介孔复合多级孔碳材料及其电化学性能的研究[J].复旦学报(自然科学版),2012,05:650-658.
- [7] 徐智涵.介孔炭 CMK-3 负载 LiAlH_4 储氢性能研究[D].吉林:吉林大学,2007.
- [8] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(37): 7743-7746.
- [9] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.
- [10] 李剑,王杉,谭晓宇,等.介孔炭的合成及应用研究进展[J].化学工业与工程,2010,27(3):278-282.
- [11] 李俊芳,杨海峰,卢晓静,等.有序碳基介孔材料的合成与应用研究进展[J].材料导报,2013,27(22):259-262.
- [12] Meng Y, Gu D, Zhang F, et al. A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(23): 7215-7221.
- [13] 张雅心,张学军.酚醛树脂对介孔碳孔结构及有序性的影响[J].化工进展,2010,(9):1700-1704.
- [14] Schütth F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(10): 3184-3195.
- [15] 李兰廷,郝丽娜,张军,等.掺锰功能活性炭的催化制备及其电化学性能研究[J].新型炭材料,2008,23(3):269-274. ■