

以糠醇为碳源液相浸渍法制备有序中孔炭分子筛



曾昌凤¹, 李青², 王重庆², 张利雄^{2*}, 徐南平², 陆现彩³

(1. 南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏南京 210009;
2. 南京工业大学化学化工学院;江苏省材料化学工程重点实验室, 江苏南京 210009;
3. 南京大学地球科学系, 江苏南京 210093)

摘要: 以纯硅 MCM-48 为模板、对甲苯磺酸为催化剂、糠醇为碳源成功制备了高度有序的中孔炭分子筛。结果表明,采用真空浸渍法能较好的将酸性催化剂对甲苯磺酸引入 MCM-48 孔道内。所用糠醇的体积用量为 MCM-48 孔体积的 2.5 倍为宜。产物用 XRD、TEM、N₂ 吸附等进行了表征,表明所制得的中孔炭具有规整的三维孔道结构,平均孔径 3.1 nm,孔容 0.96 m³/g,比表面积 1 513.6 m²/g。此外,还发现二次炭化有利于提高中孔炭的热稳定性。

关键词: 中孔炭分子筛;糠醇;MCM-48

中图分类号:TQ175.714

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)03-0088-05

Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon from Furfuryl Alcohol as Carbon Source Using Wet Infiltration Method

ZENG Chang-feng¹, LI Qing², WANG Chong-qing², ZHANG Li-xiong², XU Nan-ping², LU Xian-cai³

(1. College of Mechanic and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering; Key Lab of Materials-oriented Chemical Engineering of Jiangsu Province, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
3. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Ordered mesoporous carbon was successfully prepared using siliceous MCM-48 as template, *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) as catalyst, and furfuryl alcohol as carbon source. It was found that under vacuum infiltration condition, PTSO could be introduced deeply into the holes of MCM-48. The suitable volume of furfuryl alcohol was 2.5 fold of the pore volume of MCM-48. The product was characterized by X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy and N₂ adsorption-desorption. The characterization results indicated that mesoporous carbon exhibited ordered 3-D pore structure, with a mean pore size of 3.1 nm, a pore volume of 0.96 m³/g, and a specific surface of 1 513.6 m²/g. It was also found that thermal stability of mesoporous carbon could be enhanced through re-carbonization of the carbon.

Key words: mesoporous carbon; furfuryl alcohol; MCM-48

自 1999 年 Ryoo 等^[1]以 MCM-48 为模板、蔗糖为碳源合成高度有序的中孔炭分子筛 CMK-1 以来,这种新型材料在催化、吸附、双电层材料等领域引起极大的兴趣。此后,人们分别采用 SBA-1、SBA-15、MSU-H 等一系列中孔分子筛为模板制备出结构各异的但高度有序的中孔炭材料 CMK-2、CMK-3、CMK-4、CMK-5 等^[2-9],所使用的碳源有酚醛树脂、蔗糖、糠醇、丙稀等。在这些有机前驱体中,糠醇具有含碳量高、石墨化时的炭化温度较低等特点,是一种很好的碳源。以糠醇为碳源,文献中分别以 SBA-15^[8,10-12]和 MCM-48^[1,13]为模板制备有序中孔炭。在以 SBA-15 为模板时通常采用两种方法:一是通过在硅模板中引入铝,使模板表面具有固体酸位,为糠醇的聚合提供催化位,再采用液相浸渍法提供糠醇^[8,11];二是将催化剂浸渍到 SBA-15 孔内,再采用上述两种方法提供糠醇^[10,12]。以 MCM-48 为

收稿日期:2006-03-03

作者简介:曾昌凤(1966-),女,四川彭县人,讲师,从事分子筛及其复合材料的研究

* 通讯作者:张利雄,教授,博士生导师,从事分子筛及其复合材料的研究;E-mail: mail4catalysis@yahoo.com.cn。

模板时,基本采用在 MCM-48 表面引入固体酸位的方法,但所制得的中孔炭分子筛的结构有序性不如采用其它方法制备的产品^[1]。作者研究了以纯硅 MCM-48 为模板、对甲苯磺酸为催化剂、糠醇为碳源,采用液相浸渍法制备中孔炭分子筛的方法。

1 实验

1.1 实验方法

参照文献[14]合成全硅 MCM-48,样品于 550 ℃空气焙烧 5 h,浸入过量的 0.5 mol/L 对甲苯磺酸(PTSA)乙醇溶液中,抽真空磁力搅拌 30 min,过滤干燥;将大于硅分子筛孔体积的糠醇加入到负载 PTSA 的 MCM-48 中。将得到的混合物于 200 ℃烘箱中反应 2 h,再在置于高温炉的石英管中 800 ℃氮气气氛下炭化 3 h(升温速率 2 ℃/min)。炭化后的样品以 40 % 的 HF 酸洗 15 h 以脱去硅分子筛模板。在部分实验中,再将去除模板后的炭分子筛在 900 ℃二次炭化 2 h。

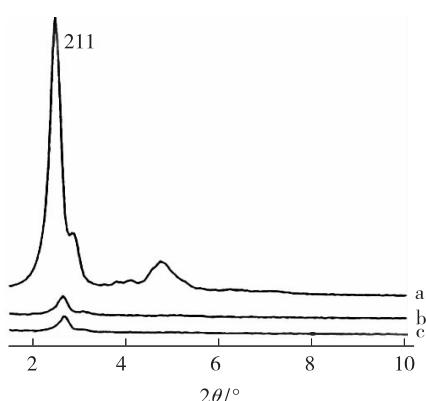
1.2 分析表征方法

X 射线衍射(XRD)分析采用 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪。透射电镜分析(TEM)在 JEM-2000 电子显微镜上进行,操作电压为 160 kV;测试样品在蒸馏水中超声波分散,以炭膜为载体浸入到水中吸附样品粒子。热重分析(TG)在 NETZSCH 公司的 STA 409 同步热分析仪上进行,升温速率为 10 ℃/min。氮气吸附-脱附等温线测量在 ASAP 2000 体积吸附分析仪上于 -196 ℃下进行;样品在仪器的预处理室于 N₂ 保护下 150 ℃干燥 15 min。

2 结果与讨论

2.1 中孔炭分子筛的制备与表征

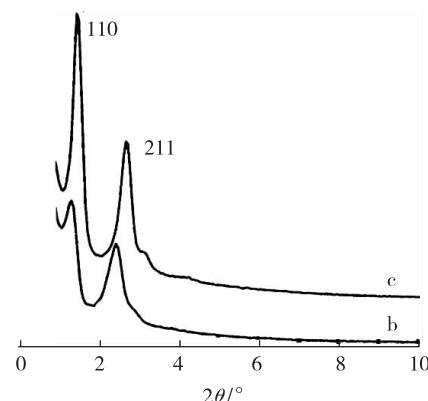
合成的 MCM-48 粉末焙烧后的 XRD 图见图 1(a)。在 2.7 °低角度处有一很强的衍射峰,与文献[13]报道完全一致,表明合成出了结晶较好的 MCM-48。为了在纯硅 MCM-48 孔道内部引入酸性催化剂,以利于糠醇的聚合反应,将焙烧后的 MCM-48 浸渍到 0.5 mol/L 的 PTSA 乙醇溶液中,使 PTSA 分布于 MCM-48 孔内。研究发现,仅仅采用普通的浸渍过程,所制得的中孔炭有序性较差,这可能是因为 PTSA 较难进入到 MCM-48 孔道深处。采用边抽真空边浸渍的方法后,所制得的中孔炭有序性较高,表明这种方法能较好的解决 PTSA 难以分布到 MCM-48 孔道深处的问题。常温下糠醇在 PTSA 催化下反应速度较慢,不至于导致 MCM-48 孔口的堵塞,有利于糠醇扩散到 MCM-48 孔道深处。浸渍了 PTSA 的 MCM-48 在干燥后直接将糠醇溶液加入其中。为考察适宜的糠醇的用量,分别将一定量的 MCM-48 加入到体积用量为 MCM-48 孔体积(约 0.94 m³/g)1.5 和 2.5 倍的糠醇中,分别标记为样品 A 和 B。浸渍了糠醇后的 MCM-48 经 200 ℃热处理后,糠醇发生聚合反应转变为聚糠醇,在炭化和去除硅模板后可制得中孔炭分子筛。样品 A 和 B 在炭化后脱除硅模板剂前的 XRD 图见图 1(b)和(c)。可以看出,孔内填充了炭的 MCM-48 的 XRD 衍射峰强很低,与未焙烧的 MCM-48 原粉的 XRD 峰值相当,表明炭能大部分填充到 MCM-48 的孔道内。比较样品 A 和 B 的 XRD 峰也可以看出,前者峰值稍高于后者,可能与前者所用糠醇量较少,炭在 MCM-48 孔道填充不如后者有关。样品 A 和 B 在脱除硅模板剂后的 XRD 图见图 2(b)和(c)。可以看出,所制得的中孔炭在低角度出现两个较强衍射峰,表明样品具有规则有序的孔道结构。样品 A 的 XRD 衍射峰较样品 B 弱,峰对应的 2θ 角度也较小,说明用少量糠醇制得的中孔炭的有序度不如用较多糠醇制得的样品。这可能是因为糠醇的用量较少,不足以将 MCM-48 孔道完全填满,从而导致去除模板后留下一些非规则孔道的空穴。另一方面,比较图 2(c)和图 1(a)可看出,样品 B 在 211 面的衍射峰与焙烧后的 MCM-48 在同样晶面的衍射峰强相当,表明二者具有非常接近的规整结构,从而说明使用体积用量为 2.5 倍于 MCM-48 孔体积的糠醇可以完全提供制备完整规则有序结构的中孔炭所需的炭量。此外,中孔炭的 XRD 图与 MCM-48 相比,在 110 面有一个很强的衍射峰,表明中孔炭的结构与模板剂 MCM-48 不同。这与文献[1]报道的 CMK-1(采用 MCM-48 为模板、蔗糖为碳源制备的中孔炭)的 XRD 图一致,表明采用本制备方法同样可以制得高度有序的 CMK-1。



a. MCM-48; b. 样品A sample A; c. 样品B sample B

图 1 MCM-48 与不同糠醇量制得的填充有碳的 MCM-48 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of MCM-48 and carbon-filled MCM-48 composite materials prepared with different amounts of furfuryl alcohol

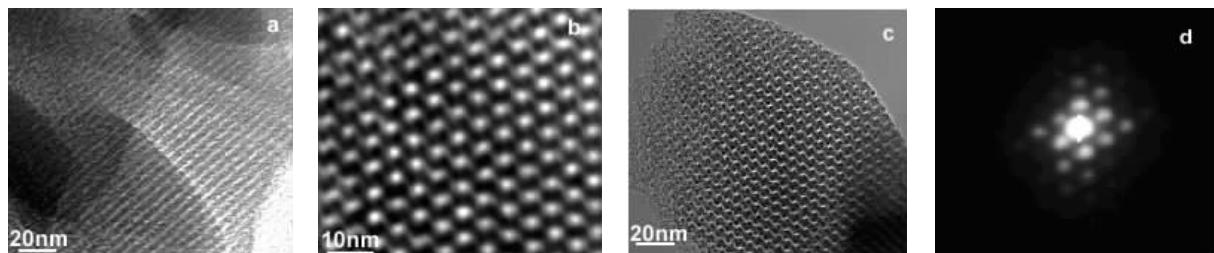


b. 样品A sample A; c. 样品B sample B

图 2 不同糠醇量制得的有序中孔炭的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the ordered mesoporous carbon prepared with different amounts of furfuryl alcohol

图 3 为样品 B 从不同晶面拍摄的 TEM 照片及电子衍射图。可以看出, 所制得的中孔炭具有非常完整的三维立方体系有序结构, 与文献[1]报道的 CMK-1 结构一致。此外, 从图 3(c)可以看出, 在样品的边缘并没有大量的炭沉积, 表明在液相浸渍过程中, PTSA 和糠醇都进入到 MCM-48 孔道内部, 没有在模板的外表面富积。电镜照片中没有观察到大的缺陷, 也进一步证明了糠醇能全部进入到模板孔道内表面, 而且表明制备样品 B 时所用的糠醇体积是足够的。



a. 110面 110 direction; b. 210面 210 direction; c. 111面 111 direction; d. 电子衍射 corresponding electron diffraction of c

图 3 中孔炭样品 B 的 TEM 照片和相应的 Fourier 电子衍射图

Fig. 3 TEM micrographs of mesoporous carbon sample B from different directions and the electron diffraction pattern

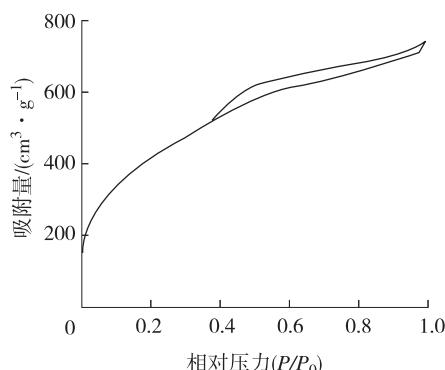


图 4 中孔炭样品 B 的 N2 吸附等温线图

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of mesoporous carbon sample B

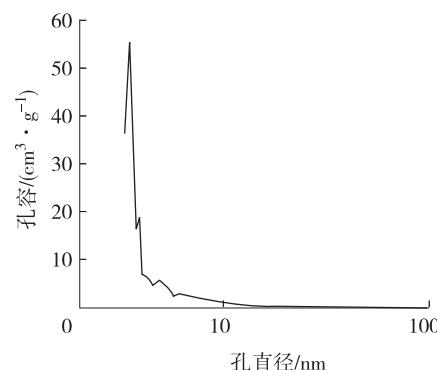


图 5 中孔炭样品 B 的 BJH 孔分布图

Fig. 5 BJH pore size distribution of mesoporous carbon sample B

图4和图5分别为样品B的N₂吸附-脱附等温曲线和BJH孔分布图。可以看出中孔炭具有典型的Ⅳ型等温线特征,表明其中孔丰富。其平均孔径约3.1 nm,孔容为0.96 cm³/g,比表面积为1513.6 m²/g,孔径与CMK-1^[1](3.0 nm)接近,比表面积比CMK-1(1380 m²/g)稍大。

图6为样品A及其二次炭化后产物在空气氛围中的TG图。可以看出,样品在600 ℃后残余物质质量分数接近于零,说明模板MCM-48经氢氟酸15 h酸洗后,基本被脱除了。此外,样品在450~580 ℃范围内发生明显失重,此为炭材料的氧化过程;再次炭化的温度比一次炭化的温度高了100 ℃,样品的失重范围集中在500~600 ℃之间,表明经二次炭化后,样品的热稳定性明显提高。这与文献[15]报道以糠醇为前驱体制备的炭材料在高温再次炭化,可提高其石墨化程度、从而提高其热稳定性的结论一致。

2.2 讨论

以上研究结果表明,通过真空浸渍法先在MCM-48模板中引入PTSA催化剂,再液相浸渍引入糠醇是一条方便可行的制备有序中孔炭分子筛的新方法。文献[16]报道以Y型分子筛为模板、以糠醇为碳源制备大比表面积的微孔炭材料,主要是利用Y型分子筛表面的酸性来催化糠醇的聚合。在同样采用糠醇为碳源、以纯硅MCM-48^[1,13]和SBA-15^[8,10-12]为模板制备有序中孔炭分子筛时,是通过在纯硅分子筛中浸入AlCl₃来引入表面固体酸位,以催化糠醇的聚合。这种方法最重要也是最难点在于模板表面引入固体酸催化剂。相比较而言,本研究提供的方法更为方便可行。

Fuertes等^[10]以SBA-15为模板,先浸渍PTSA再浸渍与SBA-15孔体积等量的糠醇,所制得的炭材料的孔道结构不是非常规整有序。其后,他们在去除模板前,又重复浸渍PTSA和糠醇,这样制得的炭材料的孔结构有大大改善,但电镜照片显示仍有少量的非规整结构存在^[10]。一是采用真空浸渍PTSA,有利于PTSA进入MCM-48孔道深处;二是采用过量糠醇(体积为MCM-48孔体积的2.5倍),从而保证足够量的糠醇进入到MCM-48孔道深处,使整个MCM-48模板的内表面全部被其覆盖。因此,控制PTSA的浸渍条件和糠醇的量,对制备有序中孔炭分子筛非常重要。

作者制备的有序中孔炭分子筛与CMK-1具有相同的结构。平均孔径为3.1 nm,与CMK-1的3.0 nm相近;孔体积为0.96 cm³/g,比CMK-1的1.2 cm³/g稍小;比表面积为1513.6 m²/g,比CMK-1的1380 m²/g稍大,这可能与制备CMK-1是以蔗糖为碳源,由此制得的炭微孔少、比表面积低有关。此外,本研究以糠醇为碳源制备的中孔炭比文献报道用蔗糖为碳源制备的CMK-1^[13]有更高的热稳定性:前者的TG失重在450~580 ℃,而后者在380~450 ℃^[13](后者在制备时的炭化温度为900 ℃,而前者为800 ℃)。Kruk等^[13]对CMK-1的研究还表明,热稳定性越高,其结构规整性越好。可见,采用本方法可制备出规整性好于CMK-1中孔炭分子筛。

3 结论

以MCM-48为模板、通过真空浸渍法引入PTSA催化剂、再液相浸渍引入糠醇,经炭化和酸洗制备了有序的中孔炭分子筛。适宜的糠醇体积用量为MCM-48孔体积的2.5倍。制得的中孔炭具有规整的三维孔道结构,平均孔径3.1 nm,孔容0.96 cm³/g,比表面积1513.6 m²/g。该中孔炭经二次炭化后,其热稳定性得以进一步提高。

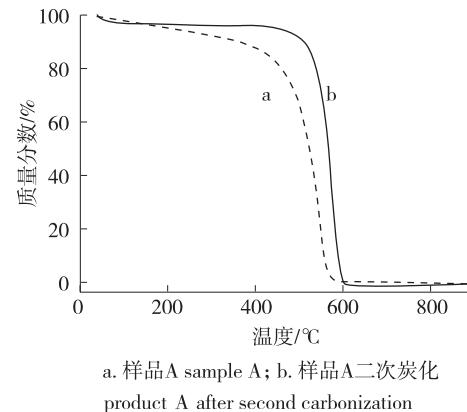


图6 中孔炭样品A及其二次炭化产物的热重图
Fig. 6 Thermogravimetric curves of mesoporous carbon sample A and its product after second carbonization

参考文献：

- [1] RYOO R, JOO S H, JUN S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(37): 7743-7746.
- [2] RYOO R, JOO S H, KRUK M. Ordered mesoporous carbons [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(9): 677-681.
- [3] SHIN H J, RYOO R, KRUK M. Modification of SBA-15 pore connectivity by high-temperature calcination investigated by carbon inverse replication [J]. *Chem Comm*, 2001(4): 349-350.
- [4] JUN S, JOO S H, RYOO R, et al. Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10712-10713.
- [5] KANG M, YI S H, LEE H I, et al. Reversible replication between ordered mesoporous silica and mesoporous carbon [J]. *Chem Comm*, 2002 (17): 1944-1945.
- [6] LEE J S, JOO S H, RYOO R. Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(7): 1157-1158.
- [7] RYOO R, JOO S H, JUN S, et al. Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: structural varieties [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 135: 150-156.
- [8] JOO S H, CHOI S J, OH I, et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles [J]. *Nature*, 2001, 412: 169-172.
- [9] KIM S S, PINNAVAIA T J. A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves [J]. *Chem Comm*, 2001, 23: 2418-2419.
- [10] FUERTES N B. Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 62: 177-190.
- [11] KRUK M, JARONIEC M, KIM T W, et al. Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes [J]. *Chem Mater*, 2003, 15(14): 2815-2823.
- [12] LU A H, SCHMIDT W, TAGUCHI A, et al. Taking nanocasting one step further: replicating CMK-3 as a silica material [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41, 3489-3492.
- [13] KRUK M, JARONIEC M, RYOO R, et al. Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(33): 7960-7968.
- [14] 张鑫, 姜泽忠, 傅吉全. 中孔分子筛 MCM-48 的合成研究[J]. 北京服装学院学报:自然科学版, 2001, 21(2): 34-37.
- [15] 汪树军, 赵飞明. 糖醇树脂炭化产物作为锂离子电池炭电极材料的研究(I)——炭化产物的组成和结构参数测试分析[J]. 新型炭材料, 2000(15): 47-49.
- [16] MA Z X, KYOTANI T, TOMITA A. Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite [J]. *Chem Commun*, 2000, 23: 2365-2366.


 本刊信息

关于《林产化学与工业》改双月刊的紧急通知

《林产化学与工业》自1981年创刊以来,得到了广大读者和作者的关心与大力支持,在此我们表示衷心的感谢。由于大家的厚爱,本刊的稿源非常充实,而刊物容量有限,因而刊出周期较长。为了缩短稿件的发表周期,更进一步提高刊物质量,更快、更好、更全面地为广大读者和作者服务,经国家林业局、江苏省新闻出版局批准,《林产化学与工业》定于2007年起由季刊改为双月刊,逢双月月末出版,定价15.00元,全年90.00元。欢迎广大读者及时到邮局订阅,同时欢迎广大作者、读者继续踊跃投稿,我们将竭诚为您服务!