

# 有序介孔炭分子筛膜的制备与表征

## Preparation and Characterization of Ordered Mesoporous Carbon Membranes

王小宪, 李铁虎, 冀勇斌, 金 伟

(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

WANG Xiao-xian, LI Tie-hu, JI Yong-bin, JIN Wei

(School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 以三嵌段共聚物 P123 为结构导向剂和有机碳源, 正硅酸乙酯为无机前驱体, 在微量酸的催化条件下, 结合非水体系蒸发诱导自组装技术与溶胶-凝胶工艺, 采用浸渍-提拉法制备了介孔炭分子筛膜, 研究了陈化温度对介孔炭膜结构的影响。通过透射电镜(TEM)、 $N_2$  物理吸附-脱附、场发射扫描电镜(FESEM)和热重分析(TGA)对膜体的形貌结构性能进行了表征。结果表明, P123 是优良的制膜材料, 硫酸的预处理提高了 P123 的碳转化率, 是成膜的关键因素之一。所制备的膜体材料由一定取向的类碳纳米管阵列组成; 膜体表面致密、光滑无裂纹, 具有孔径均一的对称结构。同时可以通过改变涂膜液的陈化温度来调节炭分子筛膜的孔径大小。

**关键词:** 模板; 炭化; 多孔炭; 膜

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)11-0041-05

**Abstract:** Novel carbon membranes with a hexagonal structure were fabricated directly by the carbonization of sulfuric acid-treated surfactant/silica nanocomposite membranes and subsequent silica removal. The nanocomposite membranes were prepared by dip coating technique through a combination of sol-gel and evaporation-induced self-assembly process. The samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM),  $N_2$  adsorption-desorption, and thermogravimetric analysis (TGA). These analyses reveal that the carbon membranes are composed of carbon nanotubes arrays and have continuous, smooth and ordered symmetric structure. The surfactant triblock copolymer P123 has dual functions in the sol-gel process. One is the structure directing and the other is carbon precursor. Pretreatment with sulfuric acid is a key step to improve the carbon yield of P123 and to stabilize the structure of carbon membranes. At the same time, by varying the aging temperature of nanocomposite membrane, it is possible to control the size of ordered carbon membrane.

**Key words:** template; carbonization; porous carbon; membrane

炭分子筛膜作为一种新型的无机膜, 除了具有一般无机膜的特性外, 还具有炭材料本身所固有的性质, 如耐高温(无氧体系)、化学稳定性好、较好的机械强度、孔径分布范围狭窄且可调范围大、生物相容性好等优点, 同时可以通过化学或物理的方法对其表面和孔结构进行修饰和改性以满足不同需要。因此在净化、分离、膜反应器、双电层电容器及光电磁等方面有着很大的应用潜力。无机炭膜在美日等国已有广泛的研究, 中国从 20 世纪 90 年代开始也展开了这方面的工作, 尤其是近年来进行了深入的研究<sup>[1-6]</sup>。如何制备具有特定孔隙结构和对孔径的有效控制一直是炭分子筛膜研究领域的热点问题。微孔炭膜可通过化学气相沉积<sup>[7,8]</sup>、旋涂技术<sup>[9]</sup>、超声沉积技术<sup>[10]</sup>等方法获得。

大孔炭膜可通过混合聚合物炭化法、有机化合物压膜法<sup>[11,12]</sup>等方法获得。然而, 介孔炭膜的研究仅有少量报道<sup>[13,14]</sup>。

大比表面积与均一孔径分布的介孔材料一经问世便引起了广大科技工作者的广泛关注。目前, 铸型炭化法<sup>[15,16]</sup>是能够有效控制介孔炭结构的新方法, 是多孔炭材料制备研究的一个全新领域。该方法以现有介孔材料为模板, 通过液相或气相方法将炭前驱体引入模板剂之中, 然后通过聚合、炭化及碱洗或酸洗的方法去除模板材料, 最终获得介孔炭产品。但是该方法所得介孔炭多为粉体, 且在制备过程中常受到浸渍不充分或沉积堵塞等不利因素的影响。从应用的角度来说, 将介孔炭分子筛制备成具有线状、块状和膜状等宏

观形貌将使其具有更加广阔的应用前景。以模板法制备定向介孔炭分子筛膜的研究工作尚未见报道。

有序介孔氧化硅膜的发展<sup>[17, 18]</sup>为介孔炭膜的制备提供了契机。本工作以表面活性剂为结构导向剂和炭膜前驱体材料, 结合非水体系蒸发诱导自组装技术和溶胶-凝胶工艺, 采用浸渍-提拉法使溶胶吸附在单晶硅片或玻璃片衬底上, 在室温或略高于室温下溶胶-凝胶化并发生原位自组装得到表面活性剂/氧化硅的复合原膜, 然后通过预成型-氧化-炭化-酸洗等步骤获得由类纳米碳管阵列组成的定向介孔炭膜。

## 1 实验方法

### 1.1 复合膜的制备

将 1g 三嵌段聚合物 P123( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , 聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙烯醚, 简称为 P123, 南京威尔化工有限公司) 溶解于 10 g 乙醇中, 待完全溶解后, 在搅拌的条件下, 加入 2 g 正硅酸乙酯(AR, 北京化学试剂公司, 简称为 TEOS)、0.1 g HCl(2 M)、0.9 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 室温下继续搅拌 2 h, 将最终形成的溶胶移入培养皿中, 在 25、30℃和 35℃及相对湿度为 30%~60% 的条件下自然蒸发若干小时后形成合适的涂膜液。在同样的环境中利用自制的提拉镀膜机在洁净的(100)硅片上以 10 cm/min 的速度平稳垂直提拉基片, 干燥后即获得表面活性剂/氧化硅复合原膜 PSM。随后将该复合原膜置于 100℃、湿度为 30%~60% 的环境箱中进行膜的固化。将复合原膜在空气中 550℃处理 4h 以去除表面活性剂, 所得样品标记为  $S_x$ ,  $x$  代表陈化温度, 研究陈化温度对模板及炭膜孔隙结构的影响。

### 1.2 炭膜的制备

将比例为 1/4 的浓硫酸/水溶液均匀地喷洒到制备好的复合膜上, 随后在 100℃的热压炉中氧化处理 12h, 升温速率为 1℃/min, 然后继续升温到 150℃, 保温 12h。将以上所制样品以 1℃/min 加热到 860℃并保温 2h, 获得炭/氧化硅复合膜, 此时样品标号为  $\text{SCM}_x$ , 将  $\text{SCM}_x$  在 5% 的 HF 的溶液中酸洗 24 h 以去除氧化硅模板, 得到最终炭膜产品, 标记为  $\text{CM}_x$ ,  $x$  代表陈化温度。将部分  $\text{SCM}_x$  在空气中 550℃处理 4 h 以去除碳物种, 所得样品标记为  $\text{SM}_x$ ,  $x$  代表陈化温度。

### 1.3 表征

所制样品的吸附等温线及孔径分布曲线在 ASA P2010 自动吸附仪(美国 Micromeritics 公司)上测定, 样品经 200℃真空预处理 6h, 然后以液氮为吸附介质, 在 -196℃下进行物理吸附实验。孔径分布使用吸附等温线的脱附分支采用 BJH (Barrett-Joyner-

Halenda) 法测定。TEM 测试在 JEOL JEM 3010 电子显微镜上进行, 加速电压为 160kV, 夹取部分膜体磨碎、超声分散于乙醇中, 滴于镀有炭膜的铜网上, 在空气中自然干燥后观察。FESEM 测试在 JSM 6700F 型扫描电子显微镜上进行, 加速电压为 5kV。TGA 在美国 TA 公司的 TGA-2050 上进行, 实验条件为 25~800℃, 升温速率为 6℃/min。

## 2 结果和讨论

### 2.1 氮吸附分析

制备工艺的改变, 介孔材料的孔隙结构也随之改变。其中最敏感的工艺参数之一为陈化温度<sup>[19, 20]</sup>, 但非水体系下介孔材料的结构随温度的变化趋势尚未见报道。图 1a 是  $S_{25}$  的吸附曲线。由图中可以看出, 介孔氧化硅的吸附曲线呈现典型的 IV 型等温线以及 H1 型迟滞环, 表明氧化硅模板由细而长的圆筒状孔组成。图 1b 是  $S_{25}$ ,  $S_{30}$ ,  $S_{35}$  的孔径分布曲线, 分别集中在 6.5, 5.3nm 和 3.7nm。随着陈化温度的升高, 氧化硅模板的孔径减小, 该结果与水热合成法所得结果相反<sup>[19, 20]</sup>。其原因可能是由于非水体系中 P123 的 PPO 端的疏水性增强造成的。同时不同温度下的孔径分布曲线均具有较窄的半高宽, 说明在不同温度下孔径分布范围窄。本文中氧化硅膜与炭膜互为模板, 因此, 可以通过改变涂膜液的陈化温度来调节炭/氧化硅复合体的孔隙结构, 从而达到控制有序介孔炭膜孔径的目的。

图 1c 和图 1d 是陈化温度为 25, 30, 35℃时所制备 CM 的吸附等温线及对应的孔径分布曲线。PSM 没有吸附的发生, 表明表面活性剂/氧化硅复合体为无孔结构。因此硫酸的炭化作用保留了表面活性剂中的碳而形成介孔炭膜的骨架。所有 CM 吸附类型为 IV 型等温线及出现类似 H4 型的迟滞环。结合 TEM 的分析结果, 酸洗后 CM 的孔隙结构由两部分组成, 其一保留了部分炭/硅复合膜中的孔隙结构, 这部分孔隙包括碳管内孔和部分微孔; 其二是酸洗后氧化硅留下的空间, 这部分以介孔为主。从图中可以看出, 介孔炭膜的微孔、中孔及大孔含量均具有较大的吸附量。由 BET 法计算可得  $\text{CM}_{25}$ ,  $\text{CM}_{30}$  和  $\text{CM}_{35}$  的比表面积分别为 1076, 1015, 969 $\text{m}^2/\text{g}$ 。随着陈化温度的降低, 在较低相对时, 吸附量逐渐减小, 即炭膜的微孔含量随陈化温度升高而减小, 这可能是由于模板孔径的减小不利于硫酸和表面活性剂的充分反应而造成的。从图 1d 可以看出,  $\text{CM}_{25}$ ,  $\text{CM}_{30}$  和  $\text{CM}_{35}$  的孔径分别集中在 4.0, 5.5nm 和 6.4nm, 炭膜的最佳几

率孔径逐渐变大,表明陈化温度的升高使氧化硅模板的孔壁增厚。

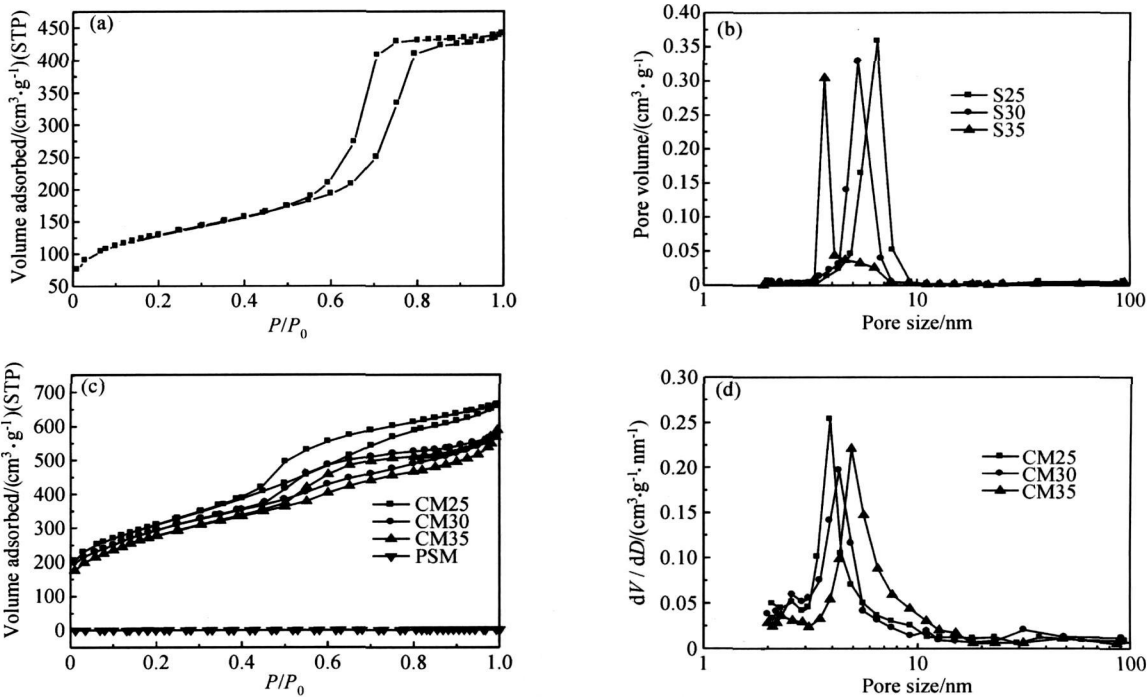


图1 不同温度下 SM (a, b)及 PSM, CM(c, d)的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线与孔径分布曲线  
Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and the pore size distributions for SM (a, b) and, PSM, CM (c, d)

2.2 SEM 分析

图 2 是 CM 25 的 FESEM 照片,由图可知,类纳米碳管呈现整齐的阵列排列,并且有一定的方向性,膜体表面光滑均匀,无大的缺陷。一般而言,碳管阵列方向有平行于提拉方向生成的趋势,如图 2a 中的单箭头方向。但是在非水体系中,随着有机溶剂的蒸发,表面活性剂在涂膜液中可能已经达到临界胶束浓度,形成具有六方有序排列的溶致液晶结构,即二氧化硅沉积的导向“软模板”;由于提拉作用,有机溶剂蒸发速度加快,已沉积的二氧化硅孔壁对膜体具有一定的支撑作

用,加之表面活性剂的黏度和延伸性较水热体系中强,因此在提拉后炭膜有“速成”现象,造成不同方向类碳管阵列的组合。但不同方向的碳管阵列之间吻合较好,从而出现图 2a 中双箭头处的界面层,可以看出连接处大部分几乎成垂直方向,但在界面处部分碳管相互插入、缠绕,形成致密的膜结构。同时,炭膜的厚度可以通过溶胶的粘度和提拉速度进行控制。由图 2b 可以看出,碳管的直径大致为 6 nm,相比 S25 的孔径略小,表明 SM 25 在经过高温炭化后孔径有减小的趋势。

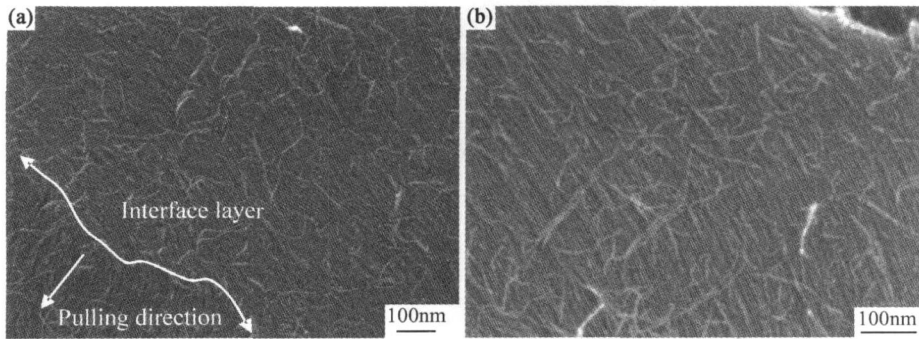


图 2 CM 25 在不同放大倍数下的 FESEM 照片  
Fig. 2 FESEM images of CM25 under different magnification

### 2.3 TGA 分析

图3中a,b,d曲线是CM25在制备过程中各阶段的热失重曲线,c曲线是PSM未经硫酸脱水反应而直接炭化的失重曲线。按照混合体系的配比关系,TEOS水解后氧化硅的转化率为28%,而P123不发生任何化学变化,因此,在PSM复合体系中P123所占比例为64.1%,而c曲线显示体系的失重率达到60.33%,即P123的残炭率不到7%,因此少量的碳物种在SCM25中难以保持牢固的连接,经过后续的酸洗过程,仅得到分散小片、颗粒等结构。曲线a的失重主要集中在50℃和600℃左右,其中前一个失重主要由于SCM25对空气和水等吸附质的排除,大概有4%的失重,而第二次失重主要由于炭的燃烧,这个过程有25%的失重,即在SCM25复合体系中炭的比重达到25%,P123与硫酸原位脱水反应后的转化率提高到32%,有足够多的碳物种相互连接形成连续膜体。

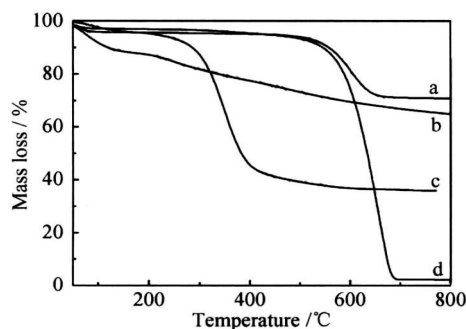


图3 SCM25 (a)与CM25(d)在空气中、硫酸氧化后的PSM (b)与PSM (c)在氮气中的失重曲线

Fig. 3 TGA of the samples: SCM25 (a) and CM25 (d) under air atmosphere, sulfuric-acid treated PSM (b) and PSM (c) under  $N_2$  atmosphere

曲线d表明CM25在空气中反应后仅有不到2%的残留物,说明通过24h的酸洗几乎已经完全洗掉了氧化硅模板。同时需要指出的是,碱洗并不能得到完整的炭膜,可能是碱洗过程中温度较高产生内应力而使膜体断裂造成的。

### 2.4 TEM 分析

图4a和图4b分别是SCM25与SM25的P6mm结构在[110]方向的典型电镜照片,从图中可以看出,二者均显示出一簇明暗相间、间隔均匀的平行条纹。其中亮色条纹为介孔材料的孔道部分,形状接近圆柱孔;暗色条纹为氧化硅骨架或炭/氧化硅骨架,SCM25同SM25具有相同的孔结构。说明在氧化与炭化阶段,氧化硅骨架对介孔炭膜的形成起到了支撑作用,而P123沿孔壁方向发生脱水聚合反应,最终形成介孔氧化硅的内涂层,而不是对孔道进行完全的填充或者向中心方向聚合,形成一簇纳米线状的炭材料。这一点也证实了氮吸附的结果。其原因可能是由于P123中的部分PEO嵌段插入氧化硅墙壁当中有存在一定的牵引力,与图4a相比,图4b的亮色条纹宽而暗色条纹窄,经测量,图4a的亮条纹宽度即SCM25的孔道直径为4nm左右,即SCM25的孔径接近4nm,而图4b的亮条纹宽度即SM25的孔道直径大约为6nm,这也是类纳米碳管的外直径,相比SCM25的孔径要大。图4a的暗条纹较图4b的宽2nm左右,这个差值接近类纳米碳管壁厚的2倍,即类碳管的壁厚接近1nm。图4c是CM25的高倍TEM照片,可以看出类似石墨的片层结构,由于二氧化硅模板的空间限制作用,这些片层具有一定的曲率,有的呈环形,说明在炭化过程中,碳物种交联反应程度深化,并向层面网状结构转化。

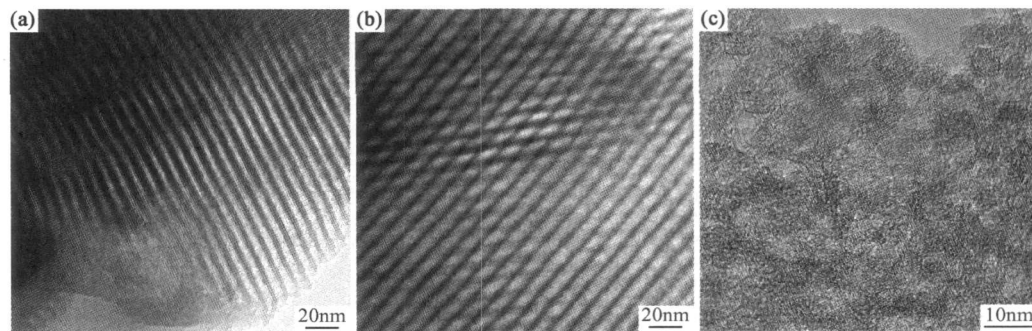


图4 SCM25 (a), SM25 (b)和CM25 (c)的TEM照片

Fig. 4 TEM images of SCM25 (a), SM25 (b) and CM25 (c)

## 3 结论

(1) 表面活性剂P123是优良的制膜材料,具有生成六方结构导向剂和炭前驱体的双重功能。

(2) 硫酸与表面活性剂的脱水反应对形成连续膜是必需的,由于硫酸的氧化作用,使P123的转化率从不到7%提高到32%。

(3) 所制备的介孔炭膜由紧密排列的类纳米碳管

组成, 碳管直径在 6nm 左右, 膜体的最佳几率孔径分布随着陈化温度的升高而增大。

参考文献

[1] 李新贵, 刘睿, 黄美荣. 炭膜制备及其高效氨氮分离性能[J]. 新型炭材料, 2004, 19(2): 69– 76.

[2] 魏微, 胡浩权, 尤隆渤. 酚醛树脂基微滤炭膜的制备及表征[J]. 材料研究学报, 2001, 15(3): 318– 322.

[3] 邱英华, 王同华, 宋成文. 聚丙烯腈基炭膜制备及结构变化的研究[J]. 化工新型材料, 2004, 32(8): 37– 40.

[4] 魏微, 胡浩权, 秦国彤, 等. 热固性酚醛树脂基微滤炭膜的制备[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(2): 205– 208.

[5] 邱英华, 王同华, 宋成文. 聚丙烯腈炭-炭气体分离复合膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(3): 12– 16.

[6] 王同华, 魏微, 刘淑琴, 等. 管状多孔炭膜的研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(1): 6– 11.

[7] DILLON C, JONES K M, BEKKEDAH L T A, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes[J]. Nature, 1997, 386: 377– 379.

[8] KWOK K H, CHIU W K S. Open-air carbon coatings on fused quartz by laser-induced chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2003, 41: 673– 680.

[9] ACHARYA M, FOLEY H C. Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation[J]. J Membr Sci, 1999, 161: 1– 5.

[10] SHIFLETT M B, FOLEY H C. Ultrasonic deposition of high-selectivity nanoporous carbon membranes[J]. Science, 1999, 285: 1902– 1905.

[11] GOGOTSI Y G, YOSHIMURA M. Formation of carbon films on carbides under hydrothermal conditions[J]. Nature, 1994, 367: 628– 630.

[12] FUERTES A B, CENTENO T A. Carbon molecular sieve membranes from polyetherimide[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1998, 26: 23– 26.

[13] STRANO M S, ZYDNEY A L, BARTH H, et al. Ultrafiltration

membrane synthesis by nanoscale templating of porous carbon[J]. J Membr Sci, 2002, 198: 173– 186.

[14] PANG Jie-bin, LI Xuan, WANG Dong-hai, et al. Silica-templated continuous mesoporous carbon films by a spin-coating technique[J]. Adv Mater, 2004, 16(11): 884– 886.

[15] RYOO R, JOO S H, JUN S. Synthesis of highly ordered carbon molecular via template-mediated structural transformation[J]. J Phys Chem, 1999, 103: 7743– 7756.

[16] RYOO R, JOO S H, KRUK M, et al. Ordered mesoporous carbons[J]. Adv Mater, 2001, 13(9): 677– 681.

[17] ZHAO Dong-yuan, YANG Pei-dong, MELOSH N, et al. Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures[J]. Adv Mater, 1998, 10: 1380– 1385.

[18] ALBERIUS P A C, FRINDELL K, HAYWARD R, et al. General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films[J]. Chem Mater, 2002, 14: 3284– 3294.

[19] ZHAO Dong-yuan, FENG Jiang-lin, HUO Qi-sheng, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279: 548– 552.

[20] FUERTES A B. Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2004, 67: 273– 281.

[21] DARMSTADT H, ROY C, KALIAGUINE S, et al. Surface and pore structure of CMK-5 ordered mesoporous carbons by adsorption and surface spectroscopy[J]. Chem Mater, 2003, 15: 3300– 3307.

基金项目: 国家自然科学基金(50472081); 西北工业大学研究生创业种子基金(Z200514)

收稿日期: 2008-03-24; 修订日期: 2008-07-28

作者简介: 王小宪(1980–), 男, 博士研究生, 主要从事多孔炭材料的研究, 联系地址: 西北工业大学材料学院(710072)。E-mail: xiaoxianw@126.com

## 复合材料至少要占大飞机已立项目的 25%

大型飞机目前突出强调安全性、经济性、舒适性和环保性, 这些性能上的高要求决定了对复合材料需求的迫切性和必然性。因此, 复合材料技术跃升为大飞机三大关键技术之一。

欧洲空中客车集团研制的超大型客机 A380 目前已交付使用, 该机复合材料占 25%。美国波音飞机公司研制的 B787 飞机已成功下线, 其应用复合材料占 50% 左右; 由于复合材料的应用而大幅减轻了飞机重量, 使 B787 飞机提高燃油效率达 20%。从外表看 B787 飞机, 除机翼、尾翼前缘、发动机挂架外, 几乎看不到金属。该机为世界上第一个采用复合材料机翼和机身的大型客机, 其应用水平远远超过 B777 和 A380。世界公认, 这是复合材料发展史上的一个重要里程碑。复合材料在军机、直升机、无人机上的用量早已达到或超过 50%, 如今大型客机上的用量也超过了 50%。

中国复合材料学会理事长、中国工程院院士杜善义提出“用多少、用到什么程度、怎么用? 这是大飞机项目中复合材料面临的重大问题。”杜善义表示, “要举全国之力攻关, 通过各高校、研究机构、航空企业的共同努力, 力争使我们自己的大飞机达到空中客车 A380 飞机的水平, 复合材料至少要达到 25%。”