

酚醛树脂基球形微-介双阶多孔炭的软模板法制备

赵鑫 李伟 刘守新* 李斌

(东北林业大学, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室 哈尔滨 150040)

摘要 将苯酚和甲醛在碱性条件下聚合, 然后在酸性条件下与软模板剂 F127 自组装形成中间相, 经高温煅烧合成球形微-介双阶多孔炭。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气吸附-脱附和热重分析技术对样品进行了形貌观察和性能测试。结果表明, pH 值、软模板剂用量和活化温度对样品形貌有调控作用。当软模板剂 F127 的质量分数为 20%、pH 值为 0.5 和活化温度为 700 °C 时, 可制备出直径为 100 ~ 200 nm 的球形炭, 球形粒子分散均匀, 排列规整, 呈明显蠕虫状排列的孔隙结构, 比表面积为 503 m²/g, 孔容积 0.416 cm³/g, 介孔孔径集中分布在 2.9 nm, 微孔主要分布在 1.3 nm。随着活化温度升高, 炭球的比表面积和孔容积增大, 平均孔径减小。F127 的热解形成介孔结构, 碳前驱体高温下的径向收缩形成微孔结构。

关键词 纳米球形, 微-介双阶, 多孔炭, 软模板法, 酚醛树脂

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)04-0420-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20278

双阶多孔炭材料是一类综合 2 种孔结构特征, 具有高度组织协调化功能的新型炭材料, 包括微-介孔、微-大孔、介-大孔和介-介孔炭。由于其分级的有序孔结构, 在吸附、扩散、传质和导电等方面远优于单一孔结构材料^[1-6]。其中微-介双阶多孔炭不但具有独特的微、介双孔结构, 还能通过介孔提高扩散速率, 利用微孔提供更大的比表面积和吸附性能, 为炭研究开辟了新领域。Xing 等^[7-8]、Wang 等^[9]和范海娟等^[10]以酚醛树脂为前驱体, 分别利用模板法与水蒸汽活化、KOH 活化和 CO₂ 活化制备了无规则结构的多阶多孔炭材料, 但其应用范围有限。因此, 制备具有规整结构的多孔炭材料具有重要的研究意义。

采用模板法可通过调整模板剂种类和用量实现对孔结构的控制^[11]。软模板法^[9]是用比较温和的两亲分子表面活性剂为模板, 使之在溶液中形成软胶束结构, 在适宜酸碱条件下通过氢键和库仑力作用形成中间相, 高温煅烧脱除中间相形成典型的多孔结构。该法易操作、易控制, 其良好的孔结构能提供反应空间和动态平衡空腔, 物质可以通过扩散进出腔壁。应用软模板法制备球形微-介双阶多孔炭材料时需要考虑以下因素: 选择合适的炭前驱体^[12-13]、球形形貌的控制、介孔和微孔的形成^[14-17]。目前, 介孔结构的形成主要是以三嵌段共聚物为模板进行有机-有机自组装。据报道^[18-21], 以聚合度不同的 2 种嵌段共聚物聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷醚 F127 和 P123 为软模板, 在溶液中可形成软胶束结构, 在强酸条件下氢键和库仑力的相互作用可很好的控制样品形貌, 形成稳定中间相, 经高温煅烧使中间相炭化形成典型的介孔结构, 并在此基础上通过活化增加微孔结构, 使其性能多样化。

本文以低聚酚醛树脂为炭前驱体, 通过调控酚醛聚合介质的 pH 值制备出形貌可控的球形炭, 通过改变表面活性剂 F127 用量及活化条件控制其微观孔结构, 制备出既含有微-介双阶孔结构又具有规整球形结构的炭材料, 拓展了炭材料的应用领域。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Pluronic F127(Sigma-Aldrich), 相对分子质量 12600; 苯酚(天津市光复精细化工研究所), 分析纯

2012-06-21 收稿, 2012-09-17 修回

国家自然科学基金(31170545)、教育部博士点基金(20100062110003)资助项目; 中央高校基本科研业务费项目(DL11EB01)

通讯联系人: 刘守新, 教授; Tel/Fax: 0451-82191204; E-mail: liushouxin@126.com; 研究方向: 炭材料

试剂;甲醛(37%,天津市科密欧化学试剂有限公司),分析纯试剂;氢氧化钠(天津市风船化学试剂有限公司),分析纯试剂;盐酸(36.5%,北京化工厂)。

Micrometrics ASAP2020 型自动吸附仪(美国,麦克默瑞提克公司),采用低温液氮($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)吸附法,相对压力(p/p_0)范围 $0.01\sim 1.0$ 。测量前样品在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下脱气 10 h 。通过 BET 法测定比表面积,在 $p/p_0=0.99$ 下测得总孔容,BJH 法测定孔径分布。QUATA200 型扫描电子显微镜(荷兰,FEI 公司),工作电压 15 kV 。Tecnai G2 型透射电子显微镜(荷兰,FEI 公司),工作电压 200 kV 。P. E. Pyris1 型热重分析仪(美国,珀金埃尔默公司), N_2 气气氛,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度在 $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 球形微-介双阶多孔炭的制备

取 7.8 mL 苯酚,37%甲醛溶液 30 mL ,与 1 g NaOH 和不同量的 Pluronic F127 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下磁力搅拌 12 h ,然后滴加 HCl 调 pH 值,均匀混合 12 h 后经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥处理,使酚醛树脂发生交联,形成球形微-介孔炭材料(Spherical Hierarchical Carbon,SHC)中间相,在 N_2 气气氛下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至不同活化温度,保温 2 h 炭化,得到球形微-介孔炭材料 SHC。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图1为聚合介质 $\text{pH}=0.5$,不含 F127 和含 10 g F127 中间相的热分析结果。其初始失重温度均为 $64\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失重率约为 1.5% ,为样品中的水和一些小分子气体的挥发所致^[22];在 $150\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间不含 F127 的中间相失重加剧,失重率约 15% ,为酚醛树脂一次热解,脱去酚类、烃等低分子产物生成一级炭化产物^[14];而含 10 g F127 的 SHC 中间相在 $150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间失重比较缓慢,失重率约为 10% ,可能是由于 F127 与酚醛树脂交联后改变了树脂结构,延缓其分解;但随后失重加剧, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重率达 45% ,说明 SHC 中的 F127 在此温度区内发生大量分解。随着温度的升高失重再次加剧, $400\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内酚醛树脂以脱去 $-\text{CO}$ 、 $-\text{CH}_3$ 形式发生二次热解,生成二级反应气体及二级炭化产物^[14,22],不含 F127 的 SHC 失重率为 45% ,含 10 g F127 的 SHC 失重率为 70% ;在此温度区间,两条曲线无明显差异,说明 F127 对二次分解炭化没有影响,可能是因为 F127 在一次炭化时已完全分解。至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重基本稳定,残余的多孔炭骨架通过自身收缩形成稳定的孔隙结构。

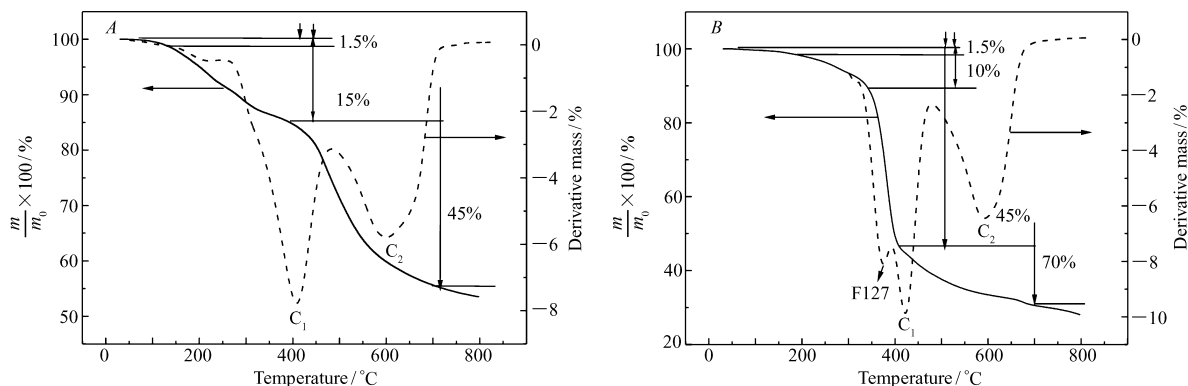


图1 SHC 中间相的热失重曲线($\text{pH}=0.5$)

Fig. 1 TGA of the SHC mesophase($\text{pH}=0.5$)

$m(\text{F127})/\text{g}$: A. 0; B. 10

从差热分析可以看出,不含 F127 的 SHC 出现 2 个失重峰,分别发生在 400 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而含 10 g F127 的 SHC 则出现 3 个失重峰,在 $362\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处 F127 达到最大失重率,表明酚醛树脂发生一次热解并伴随有 F127 的分解,第 2 个失重峰发生在 $425\text{ }^{\circ}\text{C}$,可能是 F127 分解后产生孔隙结构,降低了酚醛树脂的一级炭化温度^[23-24]; $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现第 3 个失重峰,说明 F127 对二级炭产物没有影响,此时通过酚醛树脂的二次热解脱除二级反应气体,刻蚀出少量的微孔结构^[24-25],并形成热稳定性好的炭骨架结构。至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重趋于稳定,在此温度区间,炭骨架发生自身径向收缩而产生大量的微孔孔道^[26-27]。不含 F127 的

SHC 残炭量为 50% 左右, 而含 10 g F127 的 SHC 的残炭量为 30%, 可以粗略的推测出 F127 的质量分数为 20%。

2.2 SEM 分析

图 2 为 F127 用量为 10 g, 活化温度为 700 °C, 在不同 pH 值条件下所得样品的 SEM 图。从图 2 可以看出, 当 pH 值为 1.5 时, 炭材料表面呈不规则形状, 且发生团聚。当 pH 值为 1.0 时, 开始有少量球形结构生成, 但团聚现象仍较为严重。当 pH 值调整至 0.5 时, 所制备的样品具有明显的球形结构, 排列规整、分散均匀, 直径在 100 ~ 200 nm 之间。可见, 在适宜的酸性条件 (pH = 0.5), 能很好的促进表面活性剂 F127 中氢键和库仑力的相互作用, 对产物的形貌具有明显的调控作用^[13]。

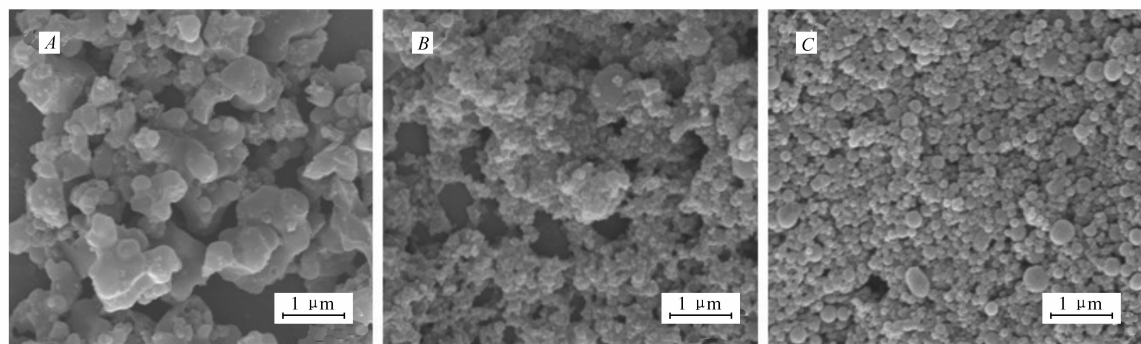


图 2 不同 pH 值下制得的炭材料的扫描电子显微镜图

Fig. 2 SEM images of the carbon materials prepared under different pH
 $m(\text{F127}): 10 \text{ g}$, temperature: 700 °C. pH: A. 1.5; B. 1.0; C. 0.5

图 3 为聚合介质 pH 值为 0.5, 活化温度为 700 °C 时, 在不同 F127 用量下制得的炭材料的 SEM 图。从图 3 可以看出, 当 F127 的用量为 7.5 g 时, 有少量不规整球形结构出现, 且结构中出现大量的团聚现象, 颗粒直径较大, 可以达到 2 μm; 当 F127 用量为 10 g 时, 所制得的样品具有大量规整的球形结构, 且分散均匀, 排列规整, 孔径在 20 ~ 50 nm 之间; 当 F127 用量为 15 g 时, 颗粒尺寸均一, 但球粒发生塌陷, 其内部为中空结构。由此表明, 表面活性剂 F127 对样品的形貌及尺寸具有一定的调控作用, 其用量为 10 g 时形态较好。

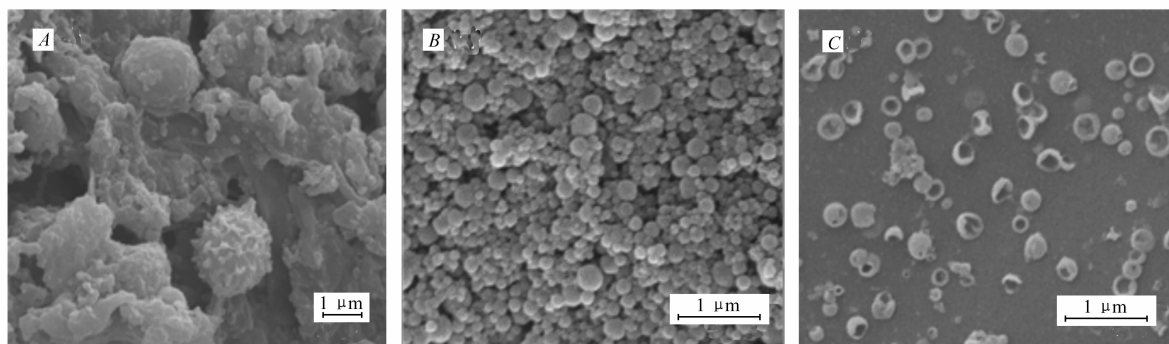


图 3 不同 F127 用量制得的多孔炭材料的扫描电子显微镜图

Fig. 3 SEM images of the porous carbon materials prepared under different F127 dosages
pH = 0.5, temperature: 700 °C. $m(\text{F127})/\text{g}$: a. 7.5; b. 10; c. 15

图 4 为聚合介质 pH 值为 0.5, F127 用量为 10 g, 在不同活化温度下所得试样的 SEM 图。当活化温度为 500 °C 时, 球形颗粒结构不规整, 颗粒大小不一, 且有严重的团聚现象, 可能是由于酚醛树脂只脱去酚类、烃等低分子产物, 并未完全降解, 以致粘度较大而造成交联; 当活化温度为 700 °C 时, 球形颗粒结构规整, 分散均匀, 粒径在 100 ~ 200 nm 之间, 因为在 700 °C 时酚醛树脂已完全炭化, 形成了球形颗粒; 当活化温度为 900 °C 时, 颗粒结构不规整, 有严重的团聚现象, 且部分结构出现坍塌现象, 可能是由于温度过高多孔炭骨架熔融造成的粘连所致。

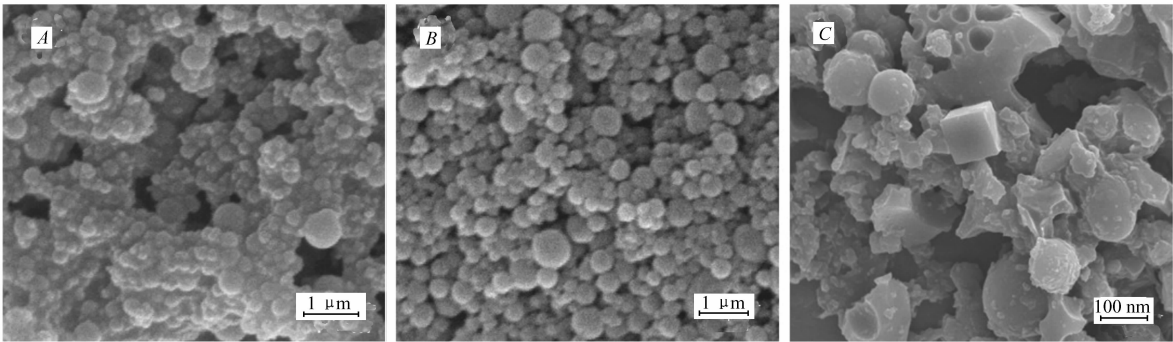


图 4 不同活化化温度下制得的多孔炭材料的扫描电子显微镜图

Fig. 4 SEM images of the porous carbon materials prepared at different activation temperatures
pH=0.5, $m(\text{F127}) = 10 \text{ g}$, temperature/°C ; a. 500; b. 700; c. 900

由以上分析可知,SHC 的最佳制备条件为,酚醛聚合介质 pH 值为 0.5,表面活性剂 F127 用量为 10 g(占材料整体质量分数的 20%),活化温度为 700 °C。

2.3 TEM 分析

图 5 为最佳制备条件下制得的 SHC 的 TEM 图。从图 5A 可以看出,该样品具有规整的球形结构,颗粒紧密排列,直径在 100 ~ 200 nm 左右。图 5B 中深色区域由大量呈蠕虫状排列孔隙组成。图 5C 为其局部放大,可以明显地观察到样品表面分布着大量孔结构,介孔集中分布在 2 ~ 4 nm,微孔主要分布在 1 ~ 2 nm,表明该炭球具有典型的微-介双阶多孔结构。

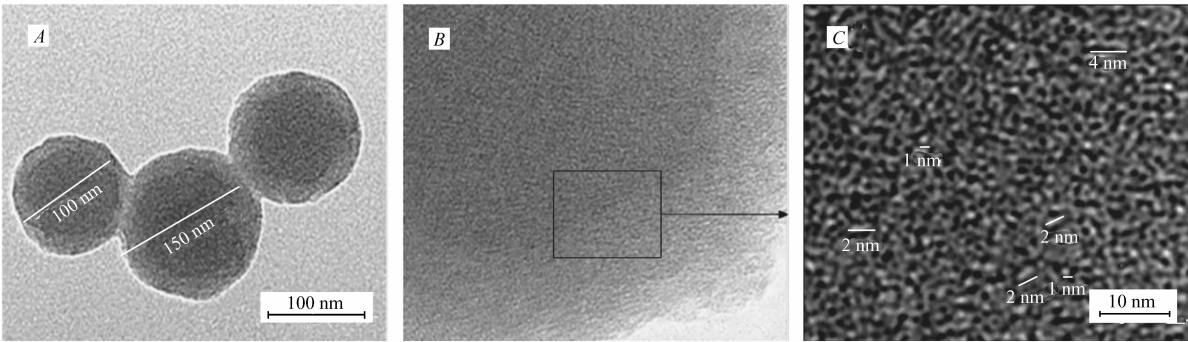


图 5 SHC 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of the SHC
pH=0.5; $m(\text{F127}) = 10 \text{ g}$; temperature = 700 °C

2.4 孔结构分析

图 6 为聚合介质 pH 值为 0.5, F127 用量为 10 g, 在不同活化温度下制备的 SHC 氮气吸附-脱附等温线(A)及孔径分布图(B)。当 p/p_0 小于 0.1 时,等温线呈 I 型吸附, N_2 气吸附量随活度 ($a = p/p_0$) 升高而急剧增加并趋于饱和,表明材料表面存在大量微孔结构^[17]; p/p_0 大于 0.1 时曲线呈 IV 型吸附, N_2 气的吸附量随着活度的升高迅速增大,当 $p/p_0 = 0.85$ 时,曲线上形成了几乎与横坐标垂直的滞后环,说明含有介孔结构且介孔分布很窄。其中活化温度为 500 °C 出现吸附-脱附曲线不闭合现象,可能是因为酚醛树脂的二次热解不完全,未能形成稳定的骨架结构。活化温度为 700 °C 时所得样品因毛细凝聚而引起的突跃向更高的活度偏移,说明介孔含量增大且孔径分布比较集中。900 °C 时制备的样品滞后环较小,滞后现象不明显,说明其介孔含量减小。各样品的孔径图(图 6B)均具有双峰特征:介孔孔径集中在 2 ~ 4 nm,微孔孔径集中在 1 ~ 2 nm。700 °C 制备的样品比较集中在介孔区域。随着活化温度的升高,900 °C 时 1 ~ 2 nm 范围内的微孔结构含量增多,可能是在较高的活化温度下前躯体自身骨架发生了收缩。可见,升高活化温度能为球形双阶多孔炭增加微孔结构。

不同活化温度下制得的 SHC 结构特征数据列于表 1。从表 1 可以看到,随着活化温度升高,样品的

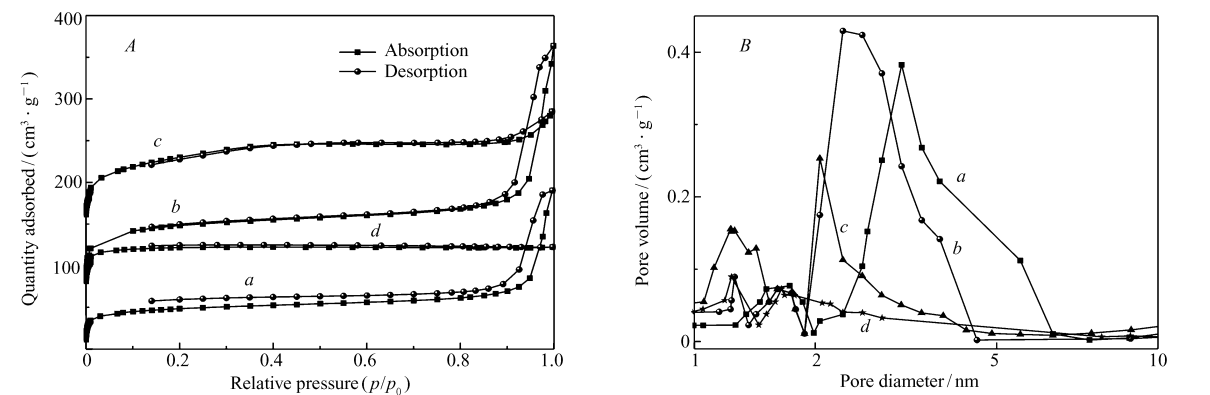


图 6 不同活化温度下制备炭材料的吸附-脱附等温线(A)及孔径分布(B)

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution(B) of the carbon materials prepared at different activation temperatures
pH = 0.5; a ~ c; w(F127) = 18.6%; d. m(F127) = 0 g. temperature/°C : a. 500; b, d. 700; c. 900

比表面积、孔容逐渐增加,而平均孔径则逐渐减小。500 ℃煅烧的酚醛树脂二次热解不完全,部分孔隙还没有产生或打开,微孔含量仅为 52.7%。当温度升高至 700 ℃时,炭化程度提高,酚醛树脂降解完全,产生的小分子气体使孔隙进一步打开且样品本身有骨架收缩,使比表面积和孔容迅速增大,微孔含量为 72.0%。900 ℃时,微孔含量继续增大,达总比表面积的 79.0%。由此证实,活化温度的升高使酚醛树脂进一步降解和骨架自身收缩,从而提供大量的微孔结构^[26]。

表 1 不同条件下制备炭材料的结构特征

Table 1 Textural parameters of the carbon materials prepared under different conditions

<i>m</i> (F127)/g	Temperature/°C	<i>S</i> _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	<i>S</i> _{micro} · <i>S</i> _{BET} ⁻¹ /%	<i>S</i> _{meso} · <i>S</i> _{BET} ⁻¹ /%	<i>V</i> _{total} /(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm
10	500	167	52.7	47.3	0.209	4.97
10	700	503	72.0	28.0	0.416	3.37
10	900	780	79.0	21.0	0.423	2.02
0	700	406	91.1	8.9	0.188	1.85

从图 6A 中曲线 *b* 和 *d* 的 N₂ 气吸附-脱附等温线的对比可以看到,不加 F127 的曲线 *d* 呈 I 型等温吸附,说明其中介孔结构较少,而当加入了 F127 后吸附等温线上出现了明显的滞后环,说明该炭材料中的介孔结构明显增多;从孔径分布曲线(图 6B)可看到,不加 F127 样品含有大量的微孔结构,但介孔结构含量少,而加入 F127 的样品中含有丰富的微孔-介孔结构,且分布比较集中。由表 1 数据可知,样品的比表面积由未加入 F127 的 406 m²/g 增加至加入质量分数为 18.6% F127 的 503 m²/g,其中微孔比表面积没有明显变化,而介孔所占的比例由 8.9% 增加至 28%。由此证明,微-介双阶多孔炭材料中的介孔主要是由 F127 表面活性剂分解后蚀刻所形成^[23],微孔则是在煅烧除去表面活性剂后继续高温处理下,使前驱体自身发生收缩而形成^[26-27]。

3 结 论

以苯酚和甲醛为原料在碱性条件下合成热固性酚醛树脂,在酸性条件下与软模板剂 F127 聚合,溶剂挥发诱导自身聚合形成形貌可控的球形中间相炭前驱体。基于炭前驱体与三嵌段共聚物 F127 的热稳定性不同,中间相经 700 ℃煅烧将嵌段共聚物从酚醛树脂的骨架中脱除并完成自身径向收缩,制备出直径为 100 ~ 200 nm 的球形微-介双阶多孔炭材料,球形粒子分散均匀,排列规整,呈明显蠕虫状排列的孔隙结构,比表面积达 503 m²/g,孔容为 0.416 cm³/g,介孔孔径集中分布在 2.9 nm,微孔主要集中在 1.3 nm。随着活化温度的升高,样品的比表面积、孔容积增大,而孔径逐渐减小。F127 热解生成介孔结构,高温下碳前驱体的径向收缩生成微孔结构。

参 考 文 献

- [1] Ren T Z, Yuan Z Y, Hu W K, *et al.* Single Crystal Manganese Oxide Hexagonal Plates with Regulated Mesoporous Structures[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, **112**(1/3):467-473.
- [2] Wang J, Groen J C, Yue W B, *et al.* Facile Synthesis of ZSM-5 Composites with Hierarchical Porosity[J]. *J Mater Chem*, 2008, **18**(4):468-474.
- [3] Shetti V N, Kim J, Srivastava R. Assessment of the Mesopore Wall Catalytic Activities of MFI Zeolite with Mesoporous/Microporous Hierarchical Structures[J]. *J Catal*, 2008, **254**(2):296-303.
- [4] Xu L, Wu S J, Guan J Q, *et al.* Synthesis, Characterization of Hierarchical ZSM-5 Zeolite Catalyst and Its Catalytic Performance for Phenol tert-Butylation Reaction[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(6):1272-1276.
- [5] WANG Yuping, PENG Panyang, DING Haiyan, *et al.* Photocatalytic Degradation of 1-Naphthylamine by Active Carbon Supported TiO₂[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2005, **22**(4):417-421 (in Chinese).
王玉萍, 彭盘英, 丁海燕, 等. 活性炭负载 TiO₂ 光催化降解 1-萘胺[J]. *应用化学*, 2005, **22**(4):417-421.
- [6] ZHANG Bao, LIU Zhiguang, WANG Xinping. Adsorption of Ethyl Acetate on Activated Carbons and Their Regeneration [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(3):337-341 (in Chinese).
张宝, 刘志广, 王新平. 活性炭对乙酸乙酯的吸附和再生[J]. *应用化学*, 2009, **26**(3):337-341.
- [7] Xing W, Zhuo S P, Gao X L. Preparation of Hierarchical Porous Carbon by Post Activation[J]. *Mater Lett*, 2009, **36**:1311-1313.
- [8] Xing W, Huang C C, Zhuo S P, *et al.* Hierarchical Porous Carbons with High Performance for Supercapacitor Electrodes [J]. *Carbon*, 2009, **47**:1715-1722.
- [9] Wang G Q, Huang C C, Xing W, *et al.* Micro-meso Hierarchical Porous Carbon as Low-cost Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Electrochim Acta*, 2011, **56**:5459-5463.
- [10] FAN Haijuan, XU Qun, CAO Yanxia, *et al.* Preparation of Porous Alumina Material with Template Method in Supercritical CO₂ [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(1):17-20.
范海娟, 许群, 曹艳霞, 等. 超临界 CO₂ 中模板法制备氧化铝多孔炭[J]. *应用化学*, 2007, **24**(1):17-20.
- [11] Xia K S, Gao Q M, Jiang J H, *et al.* Hierarchical Porous Carbons with Controlled Micropores and Mesopore for Supercapacitor Electrode Materials[J]. *Carbon*, 2008, **46**(13):1718-1726.
- [12] Dong Y R, Nakao M, Nishiyama N, *et al.* Gas Permeation and Pervaporation of Water/Alcohols Through the Microporous Carbon Membranes Prepared from Resorcinol/Formaldehyde/Quaternary Ammonium Compounds[J]. *Sep Purif Technol*, 2010, **73**(1):2-7.
- [13] Tanaka S, Yasuda T, Katayama Y, *et al.* Pervaporation Dehydration Performance of Microporous Carbon Membranes Prepared from Resorcinol/Formaldehyde Polymer[J]. *J Membr Sci*, 2011, **379**(1/2):52-59.
- [14] Meng Y, Gu D, Zhang F Q, *et al.* A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic-organic Self-assembly[J]. *Chem Commun*, 2006, **18**(18):4447-4464.
- [15] Wan Y, Xiao X F, Jia N Q, *et al.* Direct Triblock-copolymer-templating Synthesis of Highly Ordered Fluorinated Mesoporous Carbon[J]. *Chem Commun*, 2008, **20**(3):1012-1018.
- [16] Tanaka S S, Katayama Y G, Michael P T, *et al.* Fabrication of Continuous Mesoporous Carbon Films with Face-centered Orthorhombic Symmetry Through a Soft Templating Pathway[J]. *J Mater Chem*, 2007, **17**(34):3639-3645.
- [17] Geranmayeh S, Abbasi A, Badiei A. Synthesis and Characterization of Nanoporous Carbon Materials the Effect of Surfactant Concentration and Salts[J]. *E-J Chem*, 2011, **8**(1):196-200.
- [18] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials[J]. *Adv Mater*, 2006, **18**(16):2073-2094.
- [19] Darmstadt H, Roy C, Kaliaguine S, *et al.* Surface Chemistry of Ordered Mesoporous Carbons[J]. *Carbon*, 2002, **40**(14):2673-2683.
- [20] Solovyov L A, Shmakov A N, Zaikovskii V I, *et al.* Detailed Structure of the Hexagonally Packed Mesostructured Carbon Material CMK-3[J]. *Carbon*, 2002, **40**(13):2477-2481.
- [21] Centeno T A, Vilan J L, Fuertes A B. Effects of Phenolic Resin Pyrolysis Conditions on Carbon Membrane Performance for Gas Separation[J]. *J Membr Sci*, 2004, **228**(1):45-54.
- [22] Xu L Y, Shi Z G, Feng Y Q. Preparation of a Carbon Monolith with Bimodal Perfusion Pores[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, **115**:618-623.
- [23] Huang Y, Cai H Q, Yu T, *et al.* Formation of Mesoporous Carbon with a Face-centered-cubic Fd3m Structure and Bimodal Architectural Pores from the Reverse Amphiphilic Triblock Copolymer PPO-PEO-PPO[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**(7):1089-1093.
- [24] Meng Y, Gu D, Zhang F Q, *et al.* Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic

Surfactant Templating and Direct Transformation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**(43):7053-7059.

- [25] Fitzer E, Schäfer W. The Effect of Crosslinking on the Formation of Glasslike Carbons from Thermosetting Resins[J]. *Carbon*, 1970, **8**(3):353-364.
- [26] Yu J G, Yu J C, Ho W K, *et al.* Effects of Alcohol Content and Calcination Temperature on the Textural Properties of Bimodally Mesoporous Titania[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2003, **255**(2):309-320.
- [27] Fitzer E, Schäfer W, Yamada S. Formation of Glasslike Carbon by Pyrolysis of Polyfurfuryl Alcohol and Phenolic Resin [J]. *Carbon*, 1969, **7**(6):643-648.

Preparation of Spherical Micro-mesopore Hierarchical Carbon from Phenol-Formaldehyde *via* Soft Template Method

ZHAO Xin, LI Wei, LIU Shouxin*, LI Bin

(Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract A facile soft-template method was developed for the synthesis of spherical micro-mesoporous hierarchical carbon material (SHC) by first reacting phenol with formaldehyde under basic conditions, and then self-assembling with Pluronic F127 as the template. The surface morphology and the performance of the material were examined with the surface area and porosity measurements, scanning electron spectroscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and thermal analysis. The results showed that the morphologies of the samples were regulated by the soft-template, pH and activation temperature. The optimum conditions were determined as the following: the mass fraction for the surfactant is 20%, pH value is 0.5 and the activation temperature is 700 °C. The prepared porous carbon under the above conditions exhibits spherical structure with a uniformly diameter of 100 ~ 200 nm and is well dispersed. Vermicular and bimodal pores of 2.9 nm and 1.3 nm were observed. The maximum surface area and the pore volume reach 503.20 m²/g and 0.42 cm³/g, respectively. The results reveal that the surface area and the pore total volume of samples increase with the increasing of activation temperature. However, the pore size of the samples shows a reverse tendency.

Keywords spherical, micro-mesoporous hierarchical, porous carbon, soft template, phenol-formaldehyde