

文章编号: 1007-8827(2008)03-0281-08

可溶性酚醛树脂为碳源合成有序介孔炭及其电催化性能

陈 秀, 何建平, 党王娟, 周建华, 王 涛, 张传香, 赵桂网

(南京航空航天大学 应用化学系, 江苏 南京 210016)

摘 要: 利用介孔硅 SBA-15 与苯酚、甲醛混合, 原位合成可溶性酚醛树脂, 高温炭化得有序介孔炭 (C1); 同时将预聚的酚醛树脂与 SBA-15 共混后再聚合, 高温炭化得有序介孔炭 (C2)。微波多元醇还原法合成 Pt/C1、Pt/C2、Pt/CMK-5 (糠醇为碳源) 电催化剂。使用 X 射线衍射仪 (XRD), N_2 物理吸附, 透射电镜 (TEM) 和循环伏安技术 (CV) 对介孔炭的结构和催化剂的性能进行了表征。结果表明: C1 主要由规则的六方介孔孔道构成, 比表面积为 $947\text{ m}^2/\text{g}$ 孔径分布集中在 4.5 nm , Pt 微粒在 C1 上具有良好的分散性, 平均粒径约为 3 nm 。C2 的孔道较为模糊, 负载的 Pt 微粒有一定程度的团聚。CV 曲线显示, Pt/C1 催化剂的电化学活性面积 (EAS) 为 $54.2\text{ m}^2/\text{g}$ 其催化甲醇氧化的性能优于 Pt/C2 及 Pt/CMK-5 而略差于商用催化剂 Pt/C (E-TEK)。

关键词: SBA-15; 介孔炭; 可溶性酚醛树脂; 微波法; 炭载铂催化剂

中图分类号: TQ 127.1⁺1

文献标识码: A

1 前言

近年来, 单壁碳纳米管 (SWCNTs)、多壁碳纳米管 (MWCNTs)、炭纳米纤维 (CNFs) 和中间相炭微球 (MCMB) 等炭材料先后被用作燃料电池电催化剂的载体。实验发现以这些材料为载体所得的铂催化剂具有较高的甲醇电氧化活性, 但其制备方法 (如电弧放电、激光蒸发和化学气相沉积等) 比较复杂, 因而其应用范围和规模受到一定程度的限制^[1]。随着多孔炭材料制备技术的迅速发展^[2], 有序介孔炭以其较高的比表面积、较窄的孔径分布, 极好的化学和热稳定性^[3], 呈现出取代传统炭材料的趋势。区别于以往的炭材料, 炭纳米分子筛规整的介孔孔道结构有利于纳米金属颗粒的嵌入, 也有利于液相反应物与产物的传质, 进而提高催化剂的比质量活性^[4]。目前制备介孔炭材料的方法主要有三种^[5]: 催化活化法、混合聚合物炭化法、模板炭化法。其中, 模板炭化法 (如氧化硅模板) 能够有效控制孔结构和孔径分布, 已成为制备有序介孔炭的常用方法。其合成有序介孔炭最普遍的路线是^[3]: 先合成硅基介孔分子筛, 再以其为模板将碳前驱体灌入其孔道中, 形成纳米有机物/硅复合材料, 然后经

过高温炭化及模板消除技术最终获得孔道高度有序排列的介孔炭材料。

有序介孔炭碳源前驱体要求分子大小适宜进入模板孔道、与孔壁相容性 (润湿性、亲水性) 较好、其聚合物具有较高的炭化收率等^[3]。在目前有序介孔炭的合成中, 碳前驱体主要有蔗糖、木糖、葡萄糖、糠醇树脂、酚醛树脂、聚二乙基苯和呋喃甲醇等^[3]。Ryoo 小组^[6]利用介孔硅 SBA-15 为模板, 蔗糖为碳源, 通过两次添加蔗糖的方法合成介孔炭, 保留了原硅模板规整的六边形孔洞排布结构, BET 比表面积可达 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 孔容约为 $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 。Lu 等^[7]以 A-SBA-15 为模板, 将糠醇溶解在三甲基苯 (TMB) 中作为碳源, 所得介孔炭的比表面积高达 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 孔容约为 $3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 。该研究小组^[8]还采用纳米涂层技术, 以 SBA-15 为模板, 在其纳米孔道内引入糠醇/草酸溶液, 经原位聚合炭化得有序介孔炭, 比表面积也可达 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 孔径呈双峰分布。Calvillo 等^[9]将呋喃树脂 (*Huttenes albertus*) 的丙酮溶液 (质量比为 5:1) 通过液相浸渍法注入到 SBA-15 模板中, 再固化处理, 炭化去模板得到高度有序的介孔炭, 比表面积为 $570\text{ m}^2/\text{g}$, 表面以 HNO_3 氧化并载铂, CV 实验表明所得 Pt/C 对甲醇氧化具有良

收稿日期: 2007-06-11; 修回日期: 2008-05-27

基金项目: 江苏省高新技术项目 (BG2005009) 资助。

通讯作者: 何建平, 教授; E-mail: jianph@nuaa.edu.cn

作者简介: 陈秀 (1985-), 女, 安徽怀宁人, 硕士研究生, 从事有序介孔炭的制备及电催化性能方面的研究; E-mail: nuaacx@163.com

好的催化性能。上述这些方法虽能制备出结构规整,高比表面积的介孔炭材料,并且负载铂后也能表现出较好的催化性能,但在炭化过程中需多次添加碳源,或需对硅模板进行表面改性,或需预先使高分子树脂聚合,并存在孔径分布不均等问题,增加了合成的复杂程度,提高了成本,使得介孔炭的应用受到限制。

笔者以介孔硅 SBA-15 为模板,可溶性酚醛树脂为碳源合成了有序介孔炭 C1、C2;利用微波多元醇还原法制得 Pt/C1、Pt/C2 和 Pt/CMK-5 电催化剂。用 XRD、BET、TEM、CV 技术对介孔炭的结构以及催化剂的性能进行了表征,并与商用催化剂 Pt/C(E-TEK)进行了比较研究。旨在为拓展介孔炭的合成方法,改善其表面性能提供理论依据。

2 实验

2.1 有序介孔炭的制备

C1 的制备:4 g 甲醛溶液(质量分数 37%),4.7 g 苯酚,加无水乙醇至 3 L,3 g 搅拌使其溶解。加入 0.5 g SBA-15(SBA-15 的合成见参考文献[10]),40℃ 恒温磁力搅拌 5 h 后,再加入 5 mL 1 mol/L 的硫酸溶液,40℃ 恒温磁力搅拌 18 h~20 h,混合物在真空下 125℃ 聚合 20 h~24 h 得棕褐色粉末,经研磨后在 Ar 气氛中以 5℃/min 的升温速率加热到 800℃,保温 7 h。所得黑色粉末用质量分数 5% 的 HF 酸浸泡 10 h 以除去硅模板。产物离心分离,用去离子水反复洗涤,100℃ 下干燥过夜即得介孔炭,记为 C1。

C2 的制备:首先制取低分子量(小于 500)的可溶性酚醛树脂前驱体。称取 6.1 g 苯酚,升温至 40℃~42℃ 使其融化,缓慢滴加 1.3 g 的 NaOH(质量分数 20%)水溶液,磁力搅拌 10 min,逐滴加入 1.05 g 甲醛溶液(质量分数 37%)。升温至 70℃~75℃,持续搅拌 60 min 让其反应。自然冷却至室温后,用 0.6 mol/L 的 HCl 溶液将反应混合物的 pH 值调节为中性(7.0)。在 45℃ 下真空干燥箱中除去水份至恒重,配成质量分数 20% 的酚醛树脂乙醇溶液,备用。

以酚醛树脂作为碳源,SBA-15 为模板制备有序介孔炭^[5]。将 0.5 g SBA-15 粉体分散在体积为 5 mL 质量分数为 20% 的酚醛树脂乙醇溶液中,常温下磁力搅拌至乙醇完全挥发。而后置入 100℃ 的烘箱内加热 2 h 促使酚醛树脂固化,接着在石英管式

炉 N₂气氛下加热到 800℃ 保温 4 h 使酚醛树脂完全炭化。所得产物在质量分数 5% 的 HF 溶液中除去硅模板,得到介孔炭,记为 C2。

介孔炭 CMK-5 的合成过程参照文献[7,11]。

2.2 炭载铂电催化剂的制备

微波多元醇还原法合成介孔炭载铂催化剂。分别将 1.4 mL H₂PtCl₆·6H₂O 溶液(0.038 mol/L)、0.5 mL NaOH 溶液(2.5 mol/L)、40 mg C1(C2、CMK-5)加入到 20 mL 的乙二醇中,超声波混合 30 min 微波(LG,2450 MHz,700 W)加热 60 s 停 10 s 再加热 60 s 冷却至室温。混合液中滴加 2 mol/L HCl 使成酸性,离心分离,乙醇洗涤,90℃ 真空干燥过夜,所得催化剂标记为 Pt/C1(Pt/C2、Pt/CMK-5)^[12],其中 Pt 质量分数均约为 20%。商品 E-TEK 催化剂(Pt 质量分数为 20%)标记为 Pt/C(E-TEK)。

2.3 性能分析

介孔炭的 XRD 谱表征在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上进行,旋转阴极 Cu 靶 K α 辐射($\lambda = 1.5418 \text{ nm}$),管电流 50 mA,管电压 30 kV,扫描范围 $2\theta = 0^\circ \sim 10^\circ$ 。比表面积(BET)测试在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 自动吸附仪上进行。取少量样品在超声波作用下充分分散在丙酮中,在 FEI Technai 20 型透射电子显微镜(TEM)上进行透射电镜观察,加速电压为 200 kV。

将 5.0 mg 的 Pt/C1(Pt/C2、Pt/CMK-5、Pt/C(E-TEK))催化剂、1 mL 无水乙醇和 50 μ L 的 NaFion 溶液(DuPont 5%)超声震荡 30 min 成浆液,用微量进样器移取 25 μ L 滴于有效面积为 0.125 cm² 的玻炭电极表面作为工作电极。以铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,0.5 mol/L H₂SO₄(或 1 mol/L H₂SO₄ + 2 mol/L CH₃OH 混合)为电解液,采用 Solartron 1287 电化学测试系统进行循环伏安曲线(CV)测定,H₂SO₄ 体系设置扫描范围 -0.22 V~0.98 V,CH₃OH 体系设置扫描范围 0 V~1 V,扫描速度均为 20 mV/s。

3 结果与讨论

3.1 SBA-15 与 C1(C2)的结构表征

图 1 是 SBA-15 和 C1(C2)的小角 XRD 衍射图谱。SBA-15 的 XRD 谱在 0.5°~2° 小角范围内有三个衍射峰,分别对应于(100)、(110)和(200)面衍射,这是典型的六方 P6mm 介孔结构峰^[10]。从图 1 可以看出,C1(C2)的(100)、(110)和(200)面衍射

峰也都清晰可见，六方 $P6_{mm}$ 介孔结构得到了复制。但 $C1(C2)$ 的衍射峰向大角方向偏移， (110) 和 (200) 面的衍射峰强度降低，宽度有所增加，说明它们的有序度稍有下降。其主要原因是在炭化过程中升温速率太快，造成介孔孔道的塌陷和急剧收缩，或者在去除硅模板过程中， HF 酸对硅板的溶解引起结构收缩，导致有序度降低。从图中还可以看出 $C1$ 的衍射峰比 $C2$ 尖锐，这是由于 $C1$ 采用的是 $SBA-15$ 与苯酚、甲醛共混，其分子量较小，强力搅拌过程中容易进入氧化硅孔道，在硫酸的催化下于孔道内聚合，可将孔道均匀填满，炭化去模板后能得到规整有序的介孔结构。而 $C2$ 采用的是可溶性酚醛树脂为碳源，其分子量较大，难以将 $SBA-15$ 孔道填满，在后续的聚合固化过程中可能会造成酚醛树脂在 $SBA-15$ 表面沉积，炭化去模板后所得介孔炭的有序性较低。

图 2 TEM 照片显示，两种介孔炭均具有相类似的介孔结构。可以推断，介孔炭 $C1$ 和 $C2$ 均反向“复制”了模板 $SBA-15$ 的孔道结构，呈现出一维介孔孔道，其间存在较多无序分布的微炭棒，形成二维六角特征的有序排列^[5]。因为^[13] $SBA-15$ 的孔道较大且孔壁上存在微孔，当有机前驱体溶液充满 $SBA-15$ 的孔道时，又通过微孔相连，从而在炭化、去模板

后，所形成的介孔炭棒仍能很好的保持模板原有的纳米结构形态。图 2(a)和 2(b)均显示 $SBA-15$ 和 $C1$ 的介孔孔道非常清晰规整，平均孔径约为 7.0 nm 和 4.7 nm 。这是由于 $C1$ 所采用的碳源可将孔道均匀填满，在炭化时不易造成孔道塌陷。实验中，长时间的搅拌使苯酚、甲醛能充分进入 $SBA-15$ 的介孔孔道里聚合，将其填满，避免在 $SBA-15$ 表面停留。在图 2(c)中， $C2$ 的孔道存在堆叠现象，介孔沟槽模糊且结构不太规整，甚至局部出现无孔道结构，这与酚醛树脂在 $SBA-15$ 表面沉积有关。

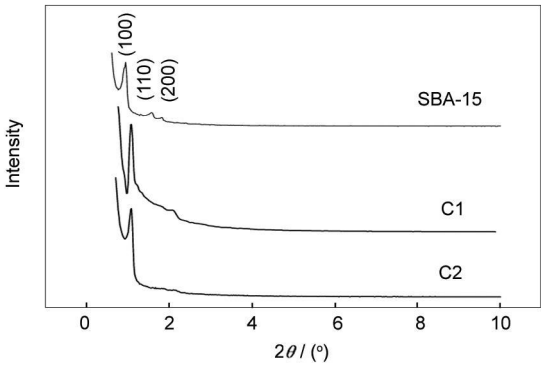


图 1 $SBA-15$ 和 $C1(C2)$ 有序介孔炭的小角 XRD 谱
Fig 1 Small-angle XRD patterns of $SBA-15$ and $C1(C2)$ ordered mesoporous carbon

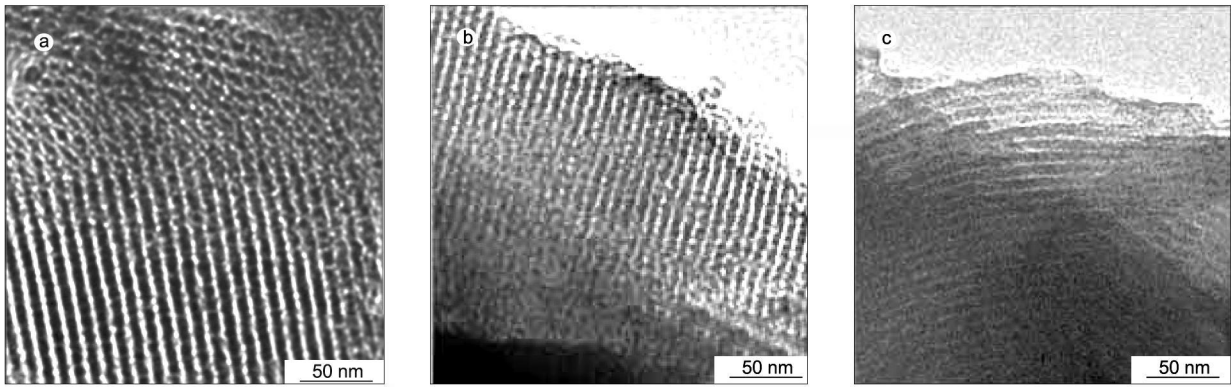


图 2 $SBA-15$ 和 $C1(C2)$ 的透射电镜图. (a) $SBA-15$, (b) $C1$, (c) $C2$
Fig 2 TEM images of $SBA-15$ and $C1(C2)$. (a) $SBA-15$, (b) $C1$, (c) $C2$

图 3 为 $SBA-15$ 、 $C1$ 和 $C2$ 的 N_2 吸附 脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)，均呈现 Langmuir IV 型吸附曲线和 H_1 型滞后环，是典型的具有均一孔道分布的介孔分子筛的毛细吸附现象。从图 3(a) 可看出 $SBA-15$ 及 $C1$ 的等温线吸附分支分别在相对压力 $p/p_0 = 0.6 \sim 0.8$ 和 $0.4 \sim 0.6$ 范围内先后有两个明显的拐点，拐点中间是急剧的毛细凝聚，滞后环

闭合点从高相对压力移向低相对压力，表明介孔比例在减小^[14]，表 1 数据亦可证明。 $C2$ 在较低的压力时就产生了明显的突跃，并且具有类似 I 型吸附等温线典型的平台，呈现出微孔的吸附特征^[5, 15]，说明 $C2$ 中含有一定数量的微孔。 $C1$ 的气体吸附量大于 $C2$ 和 $SBA-15$ ，且具有最大的比表面积 ($947\text{ m}^2/\text{g}$)。从表 1 的孔结构参数可以知道，

SBA-15和 C1主要由介孔组成,其介孔表面积比例分别为 0.92和 0.89,C2中只有 0.74。这是因为在制备 C1时,孔道被均匀填满,使得 C1能较好地复制 SBA-15的介孔结构。在 C2的合成中,孔道填充不均以及后续固化步骤使得 C2结构复制性不好,

在 SBA-15表面沉积的酚醛树脂炭化后会产生一定数量的微孔。从图 3(b)中可以看出, SBA-15、C1的孔径分布比较集中,分别为 7.5 nm和 4.5 nm,与 TEM 图结果相似。C2的孔径分布相对分散,这与其中所存在的微孔有关。

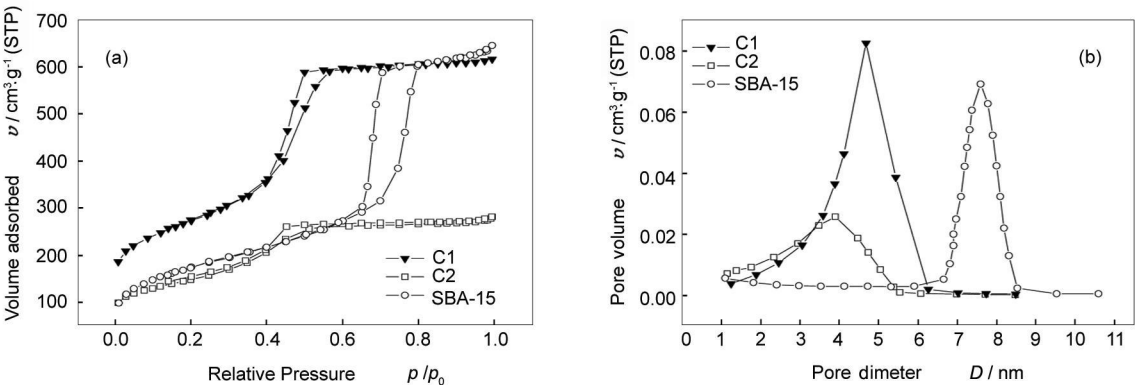


图 3 C1与 C2的 N₂吸附-脱附等温线 (a)和孔径分布曲线 (b)

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of C1(C2)

表 1 SBA-15、C1、C2的孔结构参数

Table 1 Pore structural parameters of SBA-15, C1 and C2

Samples	BET surface area	Pore diameter		Pore volume	Mesopore surface area	Micropore volume	S _{meso} /S _{total}
	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	D/nm		V _{total} /cm ³ ·g ⁻¹	S _{meso} /m ² ·g ⁻¹	V _{mic} /cm ³ ·g ⁻¹	
C1	947	4.5		1.154	843	0.142	0.89
C2	502	3.5		0.721	371	0.115	0.74
SBA-15	621	7.5		1.000	571	0.105	0.92

3.2 铂催化剂的性能表征

图 4是以 C1、C2为载体,微波多元醇还原法^[12]所制炭载铂催化剂的 TEM 图谱。从图 4(a)可以看出,催化剂 Pt/C1上的 Pt微粒分散均匀(图中黑色小颗粒为纳米铂微粒),平均粒径约为 3 nm。这样大小的铂微粒对甲醇的电化学氧化具有较高的电催化活性^[16]。一般而言,Pt微粒太大,分散性不高,活性面积减小,催化能力降低;如果太小,则稳定性不好,循环催化活性会受影响。虽然 C1的比表面积相对于 CMK-3^[6]、CMK-5^[7]等不算很大,可能无法形成高分散性的铂微粒,但是在其上能形成适宜大小的铂微粒。C1规整的介孔结构和高比例的介孔表面,使得新生成的铂微粒被锚定在其介孔内部,阻止了纳米微粒之间的团聚,增加了铂微粒的活性面积,说明 C1适合于作为铂催化剂的载体。图 4(b)中催化剂 Pt/C2上的 Pt微粒有一定的团聚现象,这主要归咎于 C2模糊的介孔结构以及低的比表面积。另外,C1采用的是硫酸催化聚合的碳源,其上可能吸附有磺酸基团^[17],使 C1的润湿性能获

得改善,有利于铂微粒的沉积。

图 5是 Pt/C1(a)、Pt/C2(b)、Pt/CMK-5(c)、Pt/C(E-TEK)(d)电催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的循环伏安图。电位正扫时,在 -0.08 V 附近出现氢氧化(脱附)峰;电位负扫时,在 -0.12 V 附近出现氢还原(吸附)峰,其峰电流比纯铂电极大得多,表明铂在炭载体表面得到了分散。图 5(b)的氢吸脱附峰不是非常明显,因为 C2上的 Pt微粒存在团聚,减少了催化剂活性面积。此外,C2采取的是中性合成,其表面润湿性不强,不利于铂微粒的沉积。图 5(a)、5(b)、5(c)中 0.1 V~0.4 V 之间电位正扫时的宽峰是多孔炭材料的双电层区^[18],而图 5(d)几乎没有,这是由于 Pt/C(E-TEK)催化剂所选用的载体为炭黑,比表面积小(一般为 250 m²/g),双电层充放电电流也较小。对比四种催化剂的循环伏安曲线,可以看出催化剂 Pt/C1及 Pt/C(E-TEK)的氢吸脱附峰更加明显,表明它们的电化学催化性能优良,其中 Pt/C1具有很宽的双电层结构峰,在电化学电容器方面也有很好的应用^[5,19]。

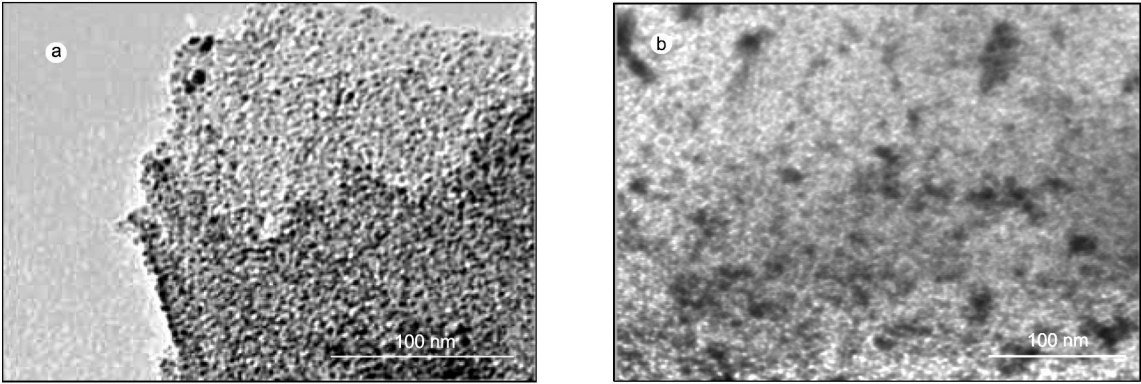


图 4 炭载铂催化剂的 TEM 图谱· (a)Pt/C1, (b)Pt/C2

Fig 4 TEM images of Pt supported ordered mesoporous carbon (a)Pt/C1, (b)Pt/C2

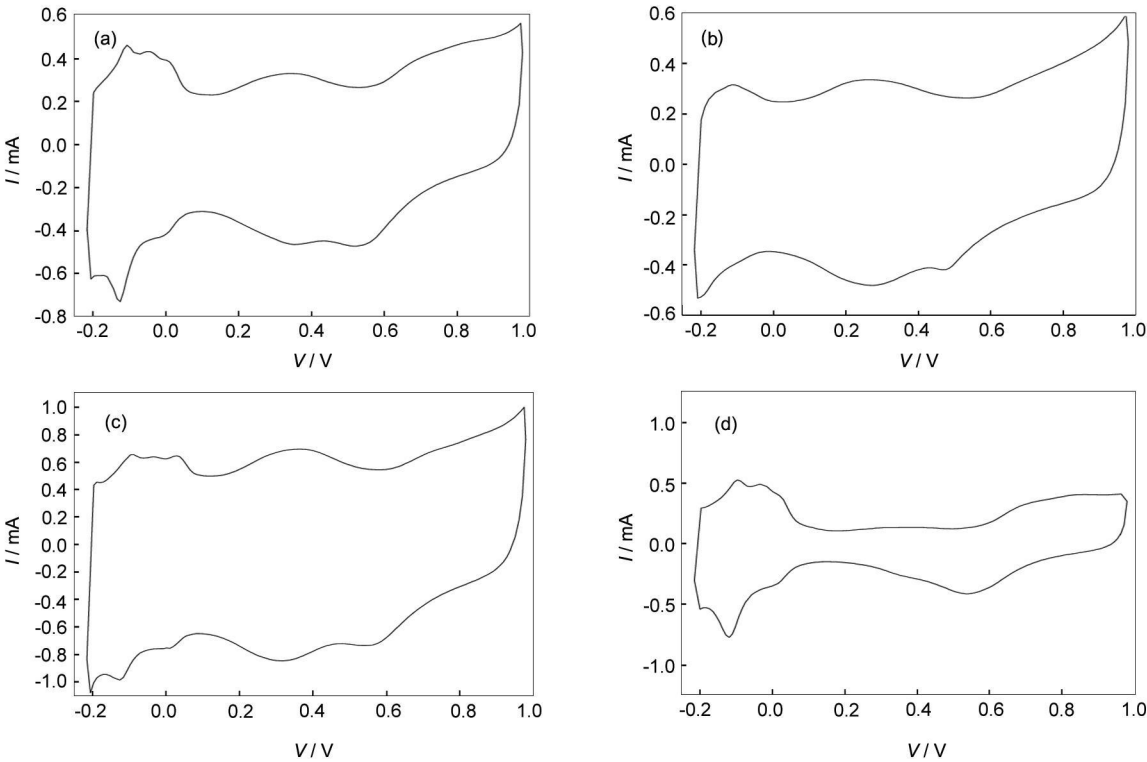


图 5 Pt/C1(a), Pt/C2(b), Pt/CMK-5(c), Pt/C(E-TEK)(d)的循环伏安图(0.5 mol/L H₂SO₄溶液中)

Fig 5 Cyclic voltammograms of Pt/C1(a), Pt/C2(b), Pt/CMK-5(c), Pt/C(E-TEK)(d) (in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution)

依据图 5 中 Pt 的氢吸脱峰, 扣除双电层电流的影响, 根据下式计算 Pt 催化剂的电化学活性面积 (EAS)^[20, 21]:

$$EAS = \frac{Q_H}{M(Pt)} \cdot Q_{Href}$$

截取峰面积计算出氢原子的吸附电量 Q_H , 根据每平方厘米铂表面有 1.3×10^{15} 个氢原子计算得 $Q_{Href} = 0.21 \text{ mC/cm}^2$ ^[21]表 2 给出了不同催化剂样品的 EAS 值。

表 2 不同催化剂样品的 EAS 值

Table 2 Electrochemically active surface area of different catalyst samples

Samples	M _{Pt} /mg	Q _H /mC	EAS/cm ² (m ² ·g ⁻¹)
Pt/C1	0.0238	2.70	12.9(54.2)
Pt/C2	0.0238	0.53	2.5(10.5)
Pt/CMK-5	0.0238	2.00	9.5(40.0)
Pt/C(E-TEK)	0.0238	3.40	16.2(68.0)

比较表 2 中各样品的 EAS 值可知, Pt/C1 对氢氧化的催化性能较 Pt/C2、Pt/CMK-5 要好, 略差于

Pt/C(E-TEK),这与上面的吸脱附峰分析是一致的。

图 6 是 Pt/C1(a)、Pt/C2(b)、Pt/CMK-5(c)、Pt/C(E-TEK)(d)电催化剂在 2 mol/L CH₃OH 与 1 mol/L H₂SO₄混合溶液中的循环伏安图。电位正扫时,甲醇氧化峰基本上都出现在 0.74 V 左右,表明四种催化剂对甲醇氧化具有相似的催化活性。但是峰电流不同,对应于 Pt/C(E-TEK)、Pt/C1、Pt/CMK-5、Pt/C2 的峰电流依次降低,可知对甲醇氧化的电催化活性顺序为 Pt/C(E-TEK) > Pt/C1 > Pt/CMK-5 > Pt/C2。随着电位升高,Pt 微粒表面生成氧化物使得催化活性降低^[22],抑制了甲醇的氧化,电流减小。当电位进一步升高时,甲醇在催化剂表面发生直接氧化过程,同时有氧气析出,电流又开始增加。反扫过程中,随着铂的氧化物被还原,催化表面被释放,甲醇更易被氧化,形成反扫正电位峰(0.5 V 左右)。由图 6 可以看出,峰电流大小顺序为

Pt/C(E-TEK) > Pt/C1 > Pt/CMK-5 > Pt/C2 这与上面所得出的电催化活性顺序是一致的。比较四种催化剂正扫和反扫时所对应的氧化峰电流大小,可以看出 Pt/C(E-TEK)和 Pt/C1 反扫时峰电流要比正扫时大,而 Pt/CMK-5 和 Pt/C2 刚好相反,这是因为 Pt/CMK-5 和 Pt/C2 在反扫过程中,铂的氧化物还没有被完全还原导致催化活性面积减少,性能降低。从循环伏安曲线可以看出,Pt/C1 的电催化性能是比较好的,这得益于 C1 规则有序的介孔结构,以及好的润湿性能使得高介孔表面得到充分利用,有利于反应物的气相和液相传质,并且在其上能形成分散性良好,粒径适宜的 Pt 微粒,进一步说明 C1 是一种理想的 Pt 催化剂载体。Pt/C2 的电催化性能最差,主要是因为 C2 模糊的介孔结构和低的比表面积使得铂微粒发生团聚,减少了催化活性面积,另外 C2 中含有一定量的微孔,阻碍了反应物的传质,这些都影响了 Pt/C2 的催化性能。

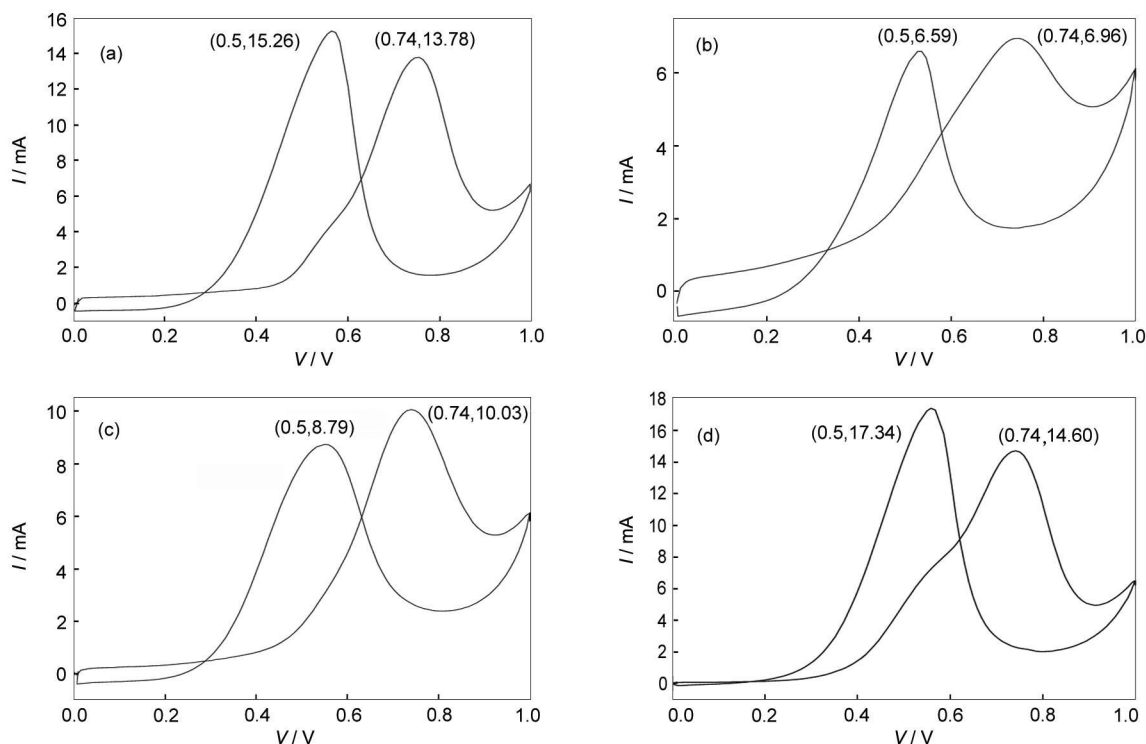


图 6 Pt/C1(a)、Pt/C2(b)、Pt/CMK-5(c)、Pt/C(E-TEK)(d)的循环伏安图(2 mol/LCH₃OH+1 mol/LH₂SO₄溶液)

Fig 6 Cyclic voltammograms of Pt/C1(a), Pt/C2(b), Pt/CMK-5(c), Pt/C(E-TEK)(d) (in 2 mol/LCH₃OH and 1 mol/LH₂SO₄ solution)

4 结论

介孔硅 SBA-15 与苯酚、甲醛搅拌混合,在硫酸催化下原位合成酚醛树脂,炭化后得有序介孔炭 C1。预聚的酚醛树脂与 SBA-15 共混后进一步聚

合,炭化后得有序介孔炭 C2。XRD、TEM、BET 测试表明,C1 的孔道清晰规整,主要由介孔组成,孔径分布在集中在 4.5 nm,比表面积为 947 m²/g,约为 C2 的两倍;C2 的孔道比较模糊,比表面积较低,且含有

一定数量的微孔。

在相同的催化剂制备条件下,TEM表征结果显示,Pt/C1的Pt微粒分散性和均匀性均较好,平均粒径约为3 nm,而Pt/C2的Pt微粒有一定程度的团聚现象。

CV曲线测试结果显示,在硫酸体系中,Pt/C1催化剂的氢吸脱附峰比Pt/C2明显,其EAS值分别为 $54.2\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 在甲醇体系中,比较正扫或反扫时甲醇氧化峰电流可知,催化剂对甲醇氧化的活性顺序为 $\text{Pt/C}(\text{E-TEK}) > \text{Pt/C1} > \text{Pt/CMK-5} > \text{Pt/C2}$ 其中Pt/C1的催化性能远远高于Pt/C2这得益于C1载体规则的介孔结构、高的介孔面积以及良好的润湿性能。

C1的制备相对容易,酚醛树脂的聚合与填充SBA-15孔道同时进行,不需要预先合成酚醛树脂,也不用对硅模板进行改性,且炭化过程一次完成,简化了合成过程,降低了成本。C1的孔道规则,介孔比例高,以它为载体可制备适宜粒径的Pt/C1催化剂,其电化学催化性能优于Pt/C2和Pt/CMK-5,与商用Pt/C(E-TEK)催化剂可媲美,不失为一种具有良好发展前景的炭载体材料。

参考文献

- [1] 齐静,高颖,唐水花,等.直接甲醇燃料电池电催化剂载体碳纳米带的合成与表征[J].催化学报,2006,27(8):708-712.
(QI Jing GAO Ying TANG Shui-hua et al Synthesis and characterization of carbon nanoribbons as electrocatalyst supports for direct methanol fuel cell [J]. Chinese Journal of Catalysis 2006, 27(8): 708-712.)
- [2] Jinwoo L. Jaeyun K. Taegwan H. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials [J]. Adv Mater 2006, 18: 1-22.
- [3] 宋怀河,李丽霞,陈晓红.有序介孔炭的模板合成进展[J].新型炭材料,2006,21(4):374-383.
(SONG Huai-he LI Li-xia CHEN Xiao-hong The synthesis of ordered mesoporous carbons via a template method [J]. New Carbon Materials 2006, 21(4): 374-383.)
- [4] 李文震,孙公权,严玉山,等.低温燃料电池担载型贵金属催化剂[J].化学进展,2005,17(5):761-772.
(LI Wen-zhen SUN Gong-quan YAN Yu-shan et al Supported noble metal electrocatalysts in low temperature fuel cells [J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(5): 761-772.)
- [5] 李红芳,席红安,杨学林,等.有序介孔碳的简易模板法制备与电化学电容性能研究[J].无机化学学报,2006,22(4):714-718.
(LI Hong-fang XI Hong-an YANG Xue-lin et al Ordered mesoporous carbon: Preparation via a simple template method and electrochemical capacitance performance [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(4): 714-718.)
- [6] Shinae J Sang H J Ryong R. et al Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [J]. J Am Chem Soc 2000, 122(43): 10712-10713.
- [7] LU A H. LIW C. Wolfgang S. et al Template synthesis of large pore ordered mesoporous carbon [J]. Micropor Mesopor Mater 2005, 80: 117-128.
- [8] 陆安慧, Wolfgang S. Ferdi S. 结构有序、双重孔隙中孔炭材料的合成与表征 [J]. 新型炭材料, 2003, 18(3): 181-185.
(LU An-hui Wolfgang S. Ferdi S. Simplified novel synthesis of ordered mesoporous carbon with a binodal pore system [J]. New Carbon Materials 2003, 18(3): 181-185.)
- [9] Calvillo L. Lázaro M J Bordejé G E. et al Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells [J]. J Power Sources 2007, 169: 59-64.
- [10] ZHAO D Y, FENG J L, HUO Q S, et al Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science 1998, 279: 548-552.
- [11] LU A H. Schmidt W. Spliethoff B. et al Synthesis of ordered mesoporous carbon with binodal pore system and high pore volume [J]. Adv Mater 2003, 15(19): 1602-1606.
- [12] 韩小斐,陈卫祥,赵杰,等.微波合成PRu/CNTs催化剂及其电催化性能[J].浙江大学学报(工学版),2005,39(12):1871-1874.
(HAN Xiao-fei CHEN Wei-xiang ZHAO Jie et al Microwave synthesis and electrocatalytic activity of PRu/CNTs catalyst [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2005, 39(12): 1871-1874.)
- [13] Ryoo R. Joo S H. Kruk M. Ordered mesoporous carbons [J]. Adv Mater 2001, 13: 677-681.
- [14] 李文翠,胡浩权,朱玉东,等.常压干燥制备炭气凝胶及其电催化行为的研究[J].新型炭材料,2005,20(3):217-222.
(LI Wen-cui HU Hao-quan ZHU Yu-dong et al Preparation and electrochemical performance of monolithic C_{m} RF carbon aerogels [J]. New Carbon Materials 2005, 20(3): 217-222.)
- [15] 周鹏伟,李宝华,康飞宇,等.椰壳活性炭基超级电容器的研制与开发[J].新型炭材料,2006,21(2):125-131.
(ZHOU Peng-wei LI Bao-hua KANG Fei-yu et al The development of supercapacitors from coconut-shell activated carbon [J]. New Carbon Materials 2006, 21(2): 125-131.)
- [16] 毛宗强.燃料电池[M].北京:化学工业出版社,2005.91-92.
(MAO Zong-qiang Fuel Cell[M]. Beijing: Chemical Industry Press 2005. 91-92.)
- [17] 刘献斌,刘中民,常福祥,等.以含模板剂的中孔MCM-41为模板合成类碳纳米管材料[J].新型炭材料,2006,21(3):237-242.
(LIU Xian-bin LIU Zhong-min CHANG Fu-xiang et al Preparation of a carbon nanotube analog from surfactant-containing MCM-41 silica [J]. New Carbon Materials 2006, 21(3): 237-242.)
- [18] LIU H Y, WANG K P, TENG H A. simplified preparation of

- mesoporous carbon and the examination of the carbon accessibility for electric double layer formation [J]. *Carbon*, 2005, **43**: 559-566.
- [19] 刘辰光, 刘 敏, 王茂章, 等. 电化学电容器中炭电极的研究及开发 II. 炭电极 [J]. *新型炭材料*, 2002, **17**(2): 64-72.
(LIU Chen-guang, LIU Min, WANG Mao-zhang, et al. Research and development of carbon materials for electrochemical capacitors II. the carbon electrode [J]. *New Carbon Materials* 2002, **17**(2): 64-72.)
- [20] Pozio A, Francesco D M, Cennini A, et al. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry [J]. *J Power Sources* 2002, **105**: 13-19.
- [21] YANG R Z, QIU X P, ZHANG H R, et al. Monodispersed hard carbon sphenules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol [J]. *Carbon* 2005, **43**: 11-16.
- [22] 彭 程, 程 璇, 张 颖, 等. 碳载铂纳米微粒修饰的玻碳电极对甲醇的电催化氧化 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, **34**(6): 950-953.
(PENG Cheng, CHENG Xuan, ZHANG Ying, et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on the glassy carbon electrode modified with carbon supported Pt nanoparticles [J]. *Rare Materials and Engineering* 2005, **34**(6): 950-953.)

Synthesis and electrocatalytic performance of ordered mesoporous carbons produced by a hard templating method using phenolic resol as carbon precursor

CHEN Xiu HE Jian-ping DANG Wang-juan ZHOU Jian-hua WANG Tao

ZHANG Chuan-xiang ZHAO Gui-wang

(Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract Ordered mesoporous carbons (OMC) were prepared by high temperature carbonization of in-situ synthesized phenolic resol from phenol and formaldehyde within ordered mesoporous silica SBA-15 and of mixture of SBA-15 and phenolic resol prepared in advance. These are denoted C¹ and C² respectively. Pt/C¹, Pt/C² and Pt/CMK-5 (furfural as carbon precursor) electrocatalysts were prepared by a microwave-assisted polyol process. The microstructure of the samples was characterized by XRD, TEM and nitrogen adsorption. The performance of Pt loaded samples for methanol electrooxidation was characterized by cyclic voltammetry (CV). Results show that C¹ has an ordered hexagonal (P6mm symmetry) mesoporous structure with a BET surface area of 947 m²/g and a sharp pore size distribution around 4.5 nm. The Pt nanoparticles are uniformly dispersed on C¹ with an average diameter of 3 nm, while for C² the pores are somewhat disordered and the Pt nanoparticles are agglomerated. The CV curves indicate that Pt/C¹ exhibits a higher electrocatalytic activity for methanol electrooxidation than do Pt/C² and Pt/CMK-5 and a little bit lower activity than does commercial E-TEK Pt/C. The electrochemically active surface area of Pt/C¹ is 54.2 m²/g.

Key words SBA-15; Mesoporous carbon; Soluble phenolic resol; Microwave; Pt/C catalyst

Foundation item: Hi-tech Programs of Jiangsu Province of China (BG2005009).

Corresponding author: HE Jian-ping, Professor. E-mail: jianph@nuaa.edu.cn

Author introduction: CHEN Xiu (1985—), female, Master Student, engaged in the preparation and electrocatalytic performance of ordered mesoporous carbon. E-mail: nuaacx@163.com