

三水碳酸镁催化酚醛聚合制备多孔炭及其性能研究

靳宝庆¹, 王余莲^{1,2}, 欧昌锐³, 李帅¹, 赵旭¹, 朱明¹, 李闯¹, 袁志刚¹

¹ 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159;

² 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160;

³ 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082

中图分类号: TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0139-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.018

摘要 利用水合碳酸镁催化功能及易分解特性, 实现间苯二酚-甲醛体系的快速凝胶, 通过炭化得到孔隙发达, 比表面积大的整体式多孔炭(MCM-Mg)。系统研究了原料浓度、催化剂用量、反应温度、反应时间、炭化温度以及炭化时间工艺等因素对多孔炭性能的影响。结果表明, 适宜的制备条件是反应温度 85 ℃、反应时间 0.5 h、间苯二酚质量 3 g、催化剂用量 3 g, 炭化温度 900 ℃, 炭化时间 1.5 h, 获得密度为 1.23 g/cm³、气孔率为 39.71%、收率为 29.07%、比表面积为 193.475 m²/g, 平均孔径为 22.696 nm, 抗压强度为 25.68 Mpa 的多孔炭。该工艺具有反应时间短、成本低廉和绿色环保等优点。

关键词 多孔炭; 水合碳酸镁; 酚醛树脂

多孔炭是由封闭或相互贯穿的孔洞构成三维网络结构的炭素材料, 孔隙发达, 导电性能良好, 具有可观的物理吸附性能等优势^[1]。因此, 多孔炭在催化、分离净化、能量贮存、生物分离薄膜及纳米反应器等领域应用广泛。多孔炭按照孔径大小可分为: 微孔(< 2 nm)、中孔(2~50 nm)和大孔(> 50 nm)^[2]。酚醛树脂价格相对较低, 是较为常见的用来制取多孔炭的材料, 在超级电容器^[3-6]、锂离子电池^[7,8]、吸附^[9,10]、催化剂载体^[11]等领域应用前景广阔。

酚醛树脂原料来源广泛、化学结构可控、生产工艺成熟、炭化率高、杂质含量低且具有成炭结构强度高、孔隙发达等特点^[12,13]。按照传统方法, 一般采用碳酸盐(Na₂CO₃、K₂CO₃)催化酚醛树脂缓慢脱水缩聚来制备酚醛树脂基多孔炭, 但反应周期长, 因此, 探索一种合适的碳酸盐催化剂, 使其既能促进酚醛树脂快速凝胶化, 又能保持成炭产物丰富。

三水碳酸镁与热稳定的纯碱、钾碱等(分解温度 > 1 500 ℃)碳酸盐晶体相比, 分解温度相对较低^[14], 加热到 300 ℃ 以上即可分解产生水和二氧化碳气体, 热解产物在逐渐逃逸过程中会促进多孔炭形成孔道, 使炭材料的孔隙更加发达^[15,16]。

据此, 本文以甲醛、间苯二酚为原料, 三水碳酸镁

为催化剂, 首先在较低温度下合成炭质前驱体, 再经高温炭化制备多孔炭, 主要探讨了催化剂用量、反应条件和炭化条件等因素对多孔炭制备及其性能的影响, 并详细分析了炭质前驱体及多孔炭的形成机制。

1 试验

1.1 原料

本试验所用原料为催化剂三水碳酸镁, 自制; 间苯二酚(分析纯), 天津市大茂化学试剂厂提供; 甲醛(分析纯), 天津市大茂化学试剂厂提供; 高纯氩(99.999%), 大连安瑞森特种气体化工有限公司提供; 二氧化碳(99.999%), 大连安瑞森特种气体化工有限公司提供; 去离子水。

1.2 多孔炭制备

1.2.1 炭质前驱体制备

向 30 mL 蒸馏水中加入一定量自制三水碳酸镁, 制得饱和三水碳酸镁溶液, 并静置 24 h 使固液分层。取一定质量上清液, 并放于烧杯, 向其中加入一定量间苯二酚和甲醛, 将混合后的溶液置于水浴锅中, 40 ℃

收稿日期: 2019-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(51804200); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助(BGRIMM-KJSKL-2019-14); 辽宁省自然科学基金博士启动基金(20180540104); 辽宁省教育厅科学研究经费项目(LG201927); 辽宁省大学生创新创业训练计划(201810144041)

通信作者: 王余莲(1986-), 女, 湖南衡阳人, 博士, 副教授, 主要从事矿物材料的制备及应用研究。

下搅拌至完全溶解密封。水浴锅升温至 80 ~ 100 ℃, 恒温反应并老化 0.5 ~ 2.5 h, 可获得炭质前驱体, 即酚醛树脂湿凝胶。

1.2.2 炭质前驱体炭化

将酚醛树脂炭质前驱体置于刚玉坩埚中, 将坩埚放置真空气氛炉中, 抽真空。待炉内真空度达到 0.1 MPa 时, 打开进气阀, 通入氩气至气压恢复到 0Pa, 重复操作三次, 打开出气阀门, 使炉内气压稳定在 0.01 ~ 0.02 MPa, 氩气通入速率稳定在 10 L/min, 升温速率为 3 ℃/min, 于 600 ~ 1 000 ℃ 炭化 1 ~ 3 h。

1.3 多孔炭性能检测

1.3.1 气孔率

多孔炭气孔率采用煮沸法来计算, 体积由排水法测定, 具体步骤如下:

将待测的样品干燥称重, 记此质量为 m_1 ; 再将称重后样品放入量筒中, 用排水法测量样品的体积; 最后将样品放入水浴锅中, 在 100 ℃ 恒温加热 2 h, 取出后将表面的水擦干, 称其质量, 记为 m_2 。多孔炭气孔率根据公式(1)计算:

$$\text{多孔炭气孔率} = \frac{m_2 - m_1}{\rho - V} \times 100\% \tag{1}$$

式中, m_1 - 干燥样品质量; m_2 - 煮沸后样品质量; V - 样品体积; ρ - 水的密度。

1.3.2 收率

收率按下式计算:

$$\text{收率} = \frac{m_3}{m_4} \times 100\% \tag{2}$$

式中, m_3 - 炭化后多孔炭质量; m_4 - 炭化前酚醛树脂质量。

1.4 性能表征

采用荷兰帕纳科公司的 X - Pert 型 X 射线衍射仪检测多孔炭物相; 采用 JEOL 公司 JSM - 6360LV 型扫

描电子显微镜观察多孔炭形貌; 采用美国康塔公司全自动比表面分析仪 (NOVA 2000e) 对样品的比表面积、吸附容量和孔径分布进行表征分析; 采用美国热电公司的 Nicolet380 傅里叶变换红外光谱仪进行红外分析; TG 分析采用的仪器是 Netzsch 公司生产的 STA449 型热分析仪; 采用 UTM4304 电子万能试验机对样品进行压缩性能测试。

2 结果与讨论

2.1 炭质前驱体制备工艺对多孔炭性能的影响

2.1.1 反应时间对多孔炭性能的影响规律

控制反应温度为 90 ℃、原料及催化剂质量和炭化条件不变, 调整反应时间为 0.5 ~ 2.5 h, 反应时间对多孔炭气孔率和收率的影响结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 随着反应时间延长, 多孔炭气孔率和收率下降, 反应时间在 0.5 h 时气孔率和收率同时达到最大值, 分别为 40% 和 35.07%。这是由于随着时间延长, 反应向正方向进行, 酚醛树脂凝胶中共价键的数目增加, 强度也随之增加, 不利于炭化过程气体排出。当反应时间小于 0.5 h 时, 酚醛树脂由溶胶向凝胶状态转变, 处于固液共存状态, 因此要获得较高气孔率和收率的多孔炭材料, 应选择反应时间为 0.5 h。

2.1.2 反应温度对多孔炭性能的影响

保持反应时间 0.5 h、三水碳酸镁质量 3 g、间苯二酚 3 g (甲醛和间苯二酚摩尔比为 5.4)、炭化温度 750 ℃、炭化时间 2 h, 探究在不同反应温度下合成的炭质前驱体, 对多孔炭气孔率和收率的影响, 结果如图 2 所示。

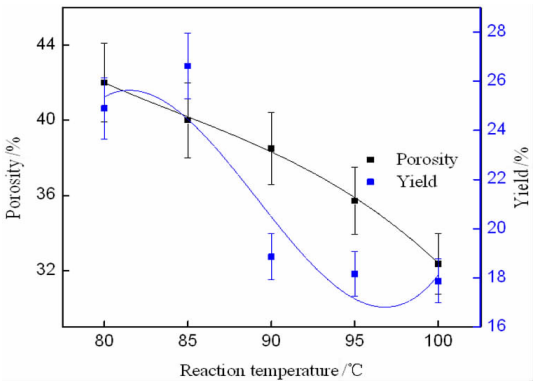


图2 反应温度对气孔率和收率的影响
Fig. 2 Effect of reaction temperature on porosity and yield

由图 2 可以看出, 反应温度升高, 多孔炭气孔率逐渐降低, 80 ℃ 时, 气孔率达到最大值, 为 42%; 反应温度升高, 多孔炭收率呈先增加后减小的变化趋势, 85 ℃ 时收率达到最大值, 26.62%; 反应温度升高至 100 ℃ 时, 收率达到最小值, 17.87%; 反应温度继续升高,

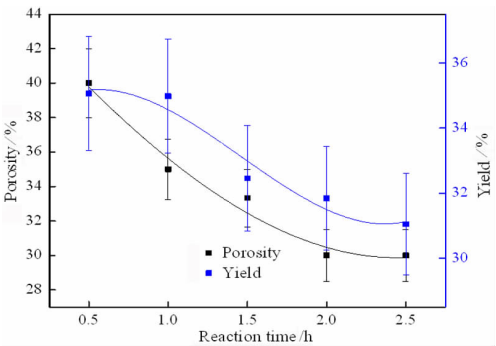


图1 反应时间对气孔率和收率的影响
Fig. 1 Effect of reaction time on porosity and yield

收率变化趋于平缓。为了获得高气孔率和收率的多孔炭,选择适宜反应温度为 85 ℃。

2.1.3 催化剂用量对多孔炭性能的影响

保持间苯二酚 3 g (甲醛和间苯二酚的摩尔比为 5.4)、反应温度 90 ℃、反应时间 0.5 h,探究催化剂用量对多孔炭气孔率和密度的影响,结果见图 3。

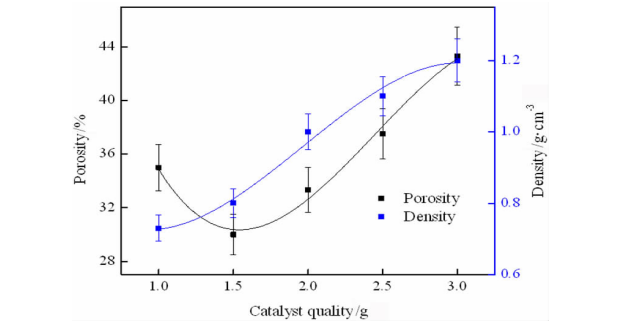


图 3 催化剂用量对气孔率和密度的影响
Fig. 3 Effect of catalyst dosage on porosity and density

如图 3 所示,多孔炭气孔率随着催化剂用量的增加先减小后增加,催化剂用量为 3 g 时,其达到最大值。这是由于催化剂既可以促进多孔炭成孔,也可以抑制其成孔。催化剂用量较少时,能有效降低反应时间,但增加了缩合反应进行程度,不利于炭化过程孔道形成。随着催化剂用量不断增加,反应在较短时间内达到平衡,此时催化剂起不到催化作用,但增加了三水碳酸镁上清液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的数量,在炭化过程中会分解释放出 CO_2 气体,促进了孔道形成,曲线呈先减小后增加的趋势。多孔炭密度则随催化剂用量增加而增加,催化剂用量为 3g 时,多孔炭密度达到最大值为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

因此,要获得具有高气孔率、高密度的多孔炭材料,选择催化剂用量为 3 g。

2.1.4 间苯二酚质量对多孔炭性能的影响

保持反应温度 90 ℃、反应时间 0.5 h、催化剂 3 g,炭化条件不变。以间苯二酚质量为变量,探究原料浓度对多孔炭气孔率和密度的影响,结果列于图 4。

由图 4 可见,随着原料原始浓度增加,多孔炭气孔率整体上呈下降趋势,间苯二酚质量为 2.5 g 时,气孔率达到最大值 40%。这是由于原料质量增加,增大了反应物浓度,有利于酚醛树脂缩合反应进行,大分子骨架上分子间键合作用更强,不利于成孔。

另外,多孔炭密度随着原料原始浓度增加而增加,间苯二酚质量为 4 g,多孔炭密度达到最大值,为 1.45 g/cm^3 。间苯二酚质量达到 2.5 g 之前,密度变化较快,这是因为反应刚开始阶段原料浓度对反应影响较大,推动反应正向进行,产物变得密实,气孔率减小,因此

气孔率增加较快。但随着浓度增加,反应逐渐达到饱和,浓度对密度的影响开始减弱。因此要使多孔炭具有较高气孔率和密度,应选择原料间苯二酚质量为 3g,对应甲醛溶液质量为 4.42 g。

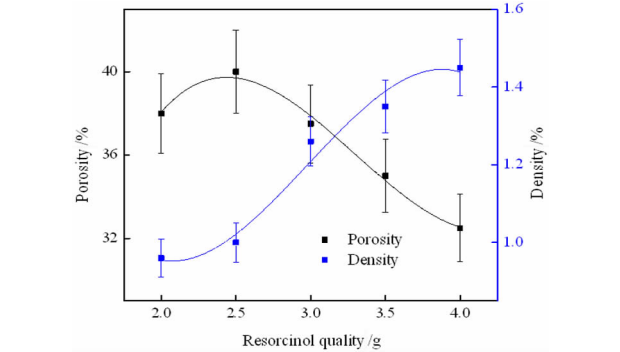


图 4 间苯二酚质量对气孔率和密度的影响
Fig. 4 Effect of resorcinol quality on porosity and density

2.1.5 炭质前驱体实物图

图 5 为以 4.42 g 甲醛和 3 g 间苯二酚为原料,催化剂用量 3 g,反应温度 85 ℃,反应时间 0.5 h 制备的酚醛树脂。从图 5 中可以看出,酚醛树脂为橘红色胶状固体,表面光滑,且有透明光泽。



图 5 炭质前驱体实物图
Fig. 5 Picture of carbon precursor

2.2 炭化工艺对多孔性能的影响

2.2.1 炭化温度对多孔炭性能的影响

炭化温度是影响多孔炭气孔率的重要因素,调整炭化温度为 600 ℃ ~ 1 000 ℃,保持升温速率为 3 ℃,保温时间为 2 h,探究炭化温度对多孔炭气孔率、收率、以及压缩性能的影响,结果如图 6 和图 7 所示。

从图 6 可以看出,随着炭化温度升高,气孔率先增加后减小,600 ℃ ~ 700 ℃ 内增加缓慢,900 ℃ 气孔率达到最大,随后气孔率逐渐下降。而多孔炭收率则随炭化温度的升高而降低,温度为 1 000 ℃ 时收率最小。

由图 7 可见,随着炭化温度升高,样品压缩强度先增大后减小,温度为 900 ℃ 时样品压缩强度达到最大

值,25.678 Mpa。

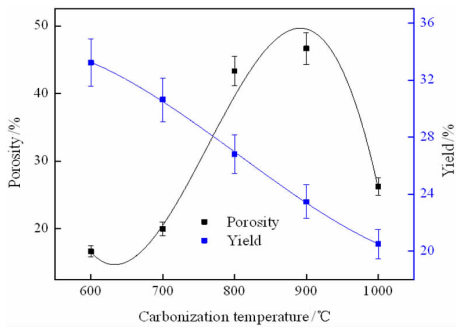


图6 炭化温度对气孔率和收率的影响
Fig. 6 Effect of carbonization temperature on porosity and yield

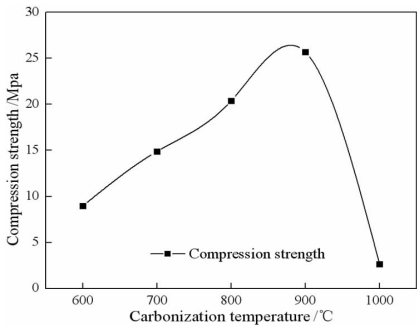


图7 炭化温度对压缩性能的影响
Fig. 7 Effect of carbonization temperature on compression strength

2.2.2 炭化时间对多孔炭性能的影响

固定炭化温度和升温速率不变,调整炭化时间为1 h~3 h,研究炭化时间对多孔炭气孔率和收率的影响,结果见图8所示。

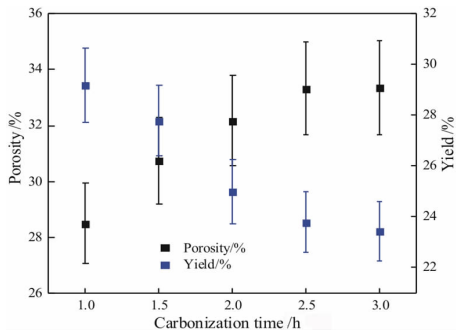


图8 炭化时间对气孔率和收率的影响
Fig. 8 Effect of carbonization time on porosity and yield

观察图8发现,炭化时间较短时,气孔率增加较快,随着时间的延长,气孔率增长速率逐渐下降。这是由于炭化反应刚开始时反应速率较快,随着炭化时间增加,碳链上发生的反应趋于平衡,因此反应放出气体逐渐减少。而多孔炭收率则随着炭化时间增加而降低,这是由于炭化过程主要是造孔过程,炭化时间延长导致碳链上各种化学反应程度加深,产生发达的孔隙,

同时反应过程中释放气体,导致反应物质量不断减少,收率降低。炭化时间延长至2 h,收率变化较为平缓,这是由于原料中无定型炭反应完全,多孔炭骨架反应活性较弱。因此,为获得具有较高气孔率和收率的多孔炭材料,选择炭化时间为1.5 h。

2.3 性能表征

炭前驱体的最佳制备工艺为原料甲醛4.42 g,间苯二酚3 g,三水碳酸镁3 g,反应温度85℃,反应时间0.5 h。多孔炭最佳炭化工艺为炭化温度900℃,炭化时间1.5 h。对两种工艺下所获得的炭前驱体和多孔炭分别进行XRD、红外、热重、形貌分析。

2.3.1 XRD 分析

炭质前驱体和多孔炭XRD分析结果如图9所示。由图9可以看出前驱体XRD图谱相当弥散,在 $2\theta = 26^\circ$ 处存在着一个较宽的衍射峰,说明样品为无定型结构,符合前驱体高分子聚合物特征。多孔炭(JCPDS 01-089-8491)在 $2\theta = 22^\circ$ 存在着较强的峰,对应着炭材料(120)衍射峰;在 $2\theta = 42.5^\circ$ 处存在着一个较弱衍射峰,对应着石墨(104)面衍射峰,说明多孔炭材料中存在着少量石墨晶体。

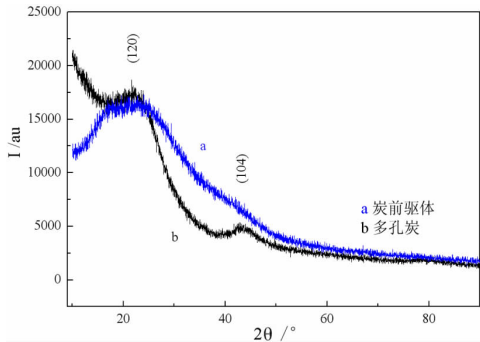


图9 炭化前后样品的XRD图谱:a-炭前驱体;b-多孔炭
Fig. 9 XRD patterns of sample before and after carbonization; a - before carboniation; b - after carbonization

2.3.2 红外分析

炭质前驱体和多孔炭的红外分析结果如图10所示。曲线a显示炭质前驱体在 3767 cm^{-1} 和 3413 cm^{-1} 为-OH的伸缩振动峰; 2919 cm^{-1} 处为-CH₂的反对称收缩峰; 1757 cm^{-1} 为C=O的振动; $1542\text{ cm}^{-1} \sim 1612\text{ cm}^{-1}$ 为苯环中C=C的振动; 1230 cm^{-1} 处为醚键C-O-C的伸缩振动; 1066 cm^{-1} 处为羟甲基C-O的振动;表明所得炭前驱体符合间苯二酚-甲醛基酚醛树脂结构。曲线b显示多孔炭在 3423 cm^{-1} 处为酚羟基的伸缩振动峰; 2925 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处分别为亚甲基和反对称伸缩振动峰和伸缩振动峰; $2339\text{ cm}^{-1} \sim 2366\text{ cm}^{-1}$ 附近为累计双键对应的峰; 1760 cm^{-1} 处为羰基C=O的峰; 1618 cm^{-1} 处为苯环对应的峰; 1498

cm^{-1} 处是双键的伸缩振动峰; $1\,423\text{ cm}^{-1}$ 处为C-H键的弯曲振动峰; $1\,398\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 的对称变角; $1\,074\text{ cm}^{-1}$ 处为C-O-C的伸缩振动峰; $608\text{ cm}^{-1} \sim 891\text{ cm}^{-1}$ 附近为孤立C-H键的振动峰。红外分析表明,酚醛树脂炭化过程首先发生分子间脱水、环化,随着温度升高,再发生分子内脱氢,使炭化程度进一步增大,最后形成缩芳环结构。

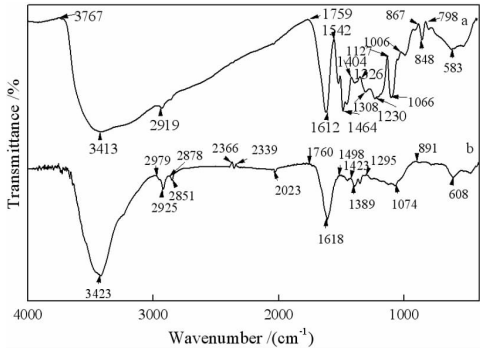


图 10 炭化前后红外光谱图:a - 炭质前驱体;b - 多孔炭
Fig. 10 FT - IR patterns of sample before and after carbonization: a - carbon precursor; b - porous carbon

2.3.3 热重分析

炭质前驱体在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的热重曲线如图 11 所示。

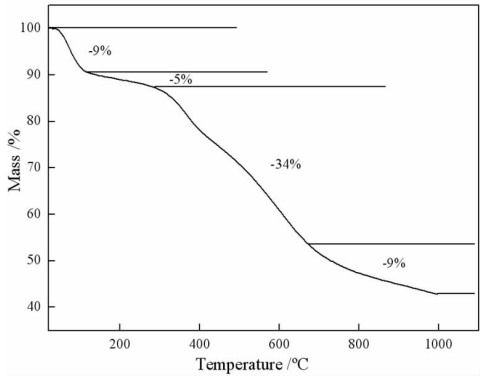


图 11 前驱体热重曲线
Fig. 11 TG pattern of carbon precursor

从图 11 可以看出,前驱体的热重曲线大致可以分为四个阶段,即 $0 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $300 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700 \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $0 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重较快,失重率在 9% 左右,此时主要脱去吸附水; $100 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重较为平缓,失重率为 5% 左右,主要是酚醛树脂发生缩聚脱水 and 醛。 $300 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为酚醛树脂最主要的失重区间,失重率高达 34%,此阶段酚醛树脂大分子骨架上发生环化、芳构化、缩合及裂解等剧烈化学反应,放出大量 H_2 、 CO 和 CH_4 等气体; $700 \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段失重曲线开始趋于平缓,此时酚醛树脂发生深度炭化,并发生结构上的重排,释放出少量 H_2 ,此时失重率约为 9%。

2.3.4 形貌分析

炭质前驱体和多孔炭扫描电镜图如图 12 所示。由图 12(a)可以看出,酚醛树脂表面较为光滑,有少量颗粒状固体凸出。但其表面也存在着一系列抛物线状弯曲的纹路,纹路的出现使酚醛树脂表面形成较深的凹槽,且排列均匀。由图 12(b)可知,多孔炭表面较为平滑,且存在分布密集、孔径均匀的纳米级别孔道。由图 12(c)可看出,多孔炭为黑色块状固体,表面较为致密,有少量裂纹,可能是烧结过程升温速率过快导致缺陷处产生了裂纹。

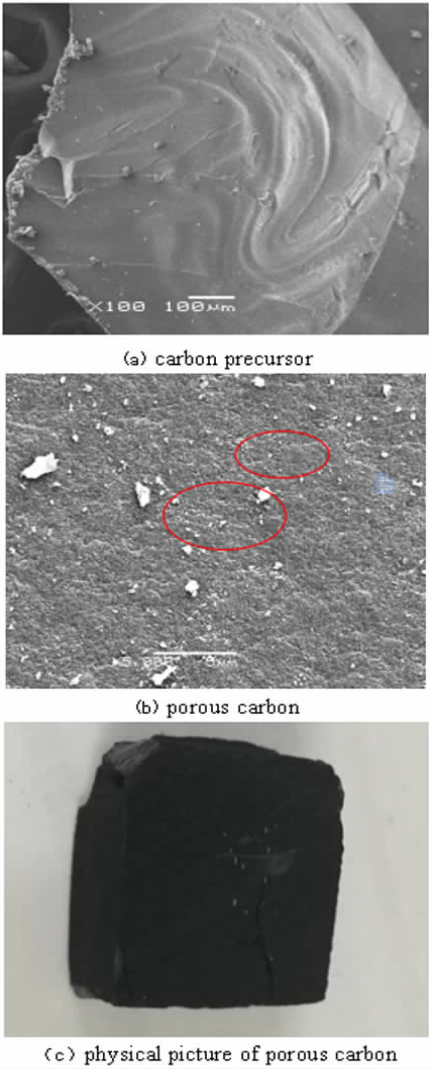


图 12 炭质前驱体和多孔炭的 SEM 图和多孔炭实物图
Fig. 12 SEM patterns of carbon precursor and porous carbon and physical picture of porous carbon

2.3.5 比表面积分析 - 孔径分布分析

图 13 为该样品等温吸附与孔径分线。曲线 a 为该样品等温吸附线,该类型曲线在多孔材料孔径大于 20 nm 时比较常见。当相对压力 P/P_0 大于 0.9 时,样品吸附量停止增加,说明大孔结构很

少,该材料比表面积为 $193.475 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由图 b 可知样品孔径在 $20 \sim 50 \text{ nm}$ 之间分布较为密集,其平均孔径为 22.696 nm 。

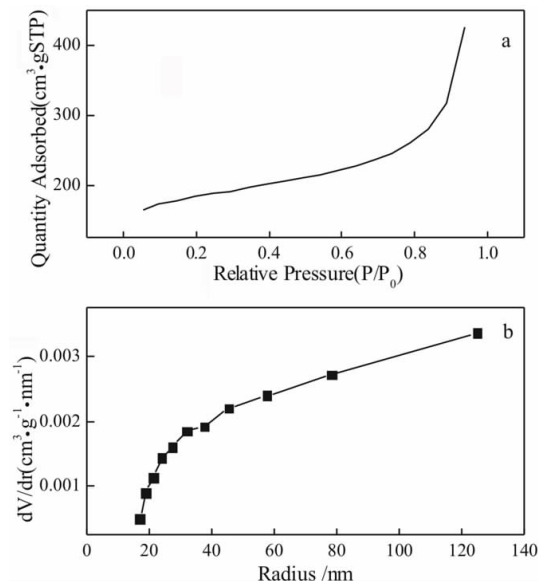


图 13 多孔炭等温吸附与孔径分布曲线

Fig. 13 Isothermal adsorption and pore size distribution curve of porous carbon

3 多孔炭形成机理分析

炭化过程中成孔机理分为两个方面,一方面是催化剂水合碳酸镁作用,另一方面是酚醛树脂自发成孔。本试验催化剂采用静置 24 h 后的水合碳酸镁上清液,因此在炭质前驱体中存在着许多 H_2O 分子、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 离子,在高温炭化过程中会转化为水蒸气和 CO_2 气体逸出,促进了孔道形成;由上文热重分析结果,酚醛树脂作为炭质前驱体,其炭化过程可以自发成孔,而不需要特定的致孔剂或发泡剂,其成孔大致可分为三个阶段:温度较低时,通过脱去表面的吸附水或通过酚醛树脂缩合脱水来成孔;温度较高时,酚醛树脂分子发生环化、芳构化和裂解等一系列反应,生成 CO 、 CH_4 和 H_2 等小分子气体成孔;温度进一步升高时,酚醛树脂大分子发生深度炭化导致结构的重排,释放出少量气体成孔。

4 结论

(1) 以间苯二酚和甲醛溶液为原料,三水碳酸镁为催化剂,反应温度为 85°C 、反应时间为 0.5 h、原料间苯二酚初始质量为 3 g、催化剂用量为 3 g,炭化温度为 900°C 、炭化时间为 1.5 h 时,可获得密度为 $1.23 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、气孔率为 39.71%、收率为 29.07%、抗压强度为 25.68 Mpa 的多孔炭。

(2) 多孔炭比表面积为 $193.475 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为 22.696 nm ,其表面较为平滑,存在分布密集、孔径均匀的纳米级别孔道。

(3) 催化剂三水碳酸镁溶液由于 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的存在而呈碱性,对原料间苯二酚和甲醛的缩合反应起显著的催化作用,可将反应时间缩短至 0.5 h。

参考文献:

- [1] 李浩,钟文斌. 基于双金属有机配位聚合物的氮掺杂多孔炭的制备及电化学性能研究[J]. 炭素技术,2019,38(2):31.
- [2] Xiong, Y. Experimental determination of solubility constant of hydromagnesite (5424) in NaCl solutions up to 4.4 m at room temperature. Chem. Geol., 2011, 284, 262–269.
- [3] 王苗苗,赵静,张建安,等. 纳米多孔炭球的制备及应用进展[J]. 炭素技术,2018,37(1):1–3.
- [4] Lee J S, Kim S I, Yoon J C, et al. Chemical vapor deposition of mesoporous graphene nanoballs for supercapacitor [J]. ACS Nano, 2013, 7 (7): 6047–6055.
- [5] Mao C, Liu S, Pang L, et al. Ultrathin MnO_2 nanosheets grown on fungal conidium-derived hollow carbon spheres as supercapacitor electrodes [J]. RSC Advances, 2016, 6(7): 5184–5191.
- [6] Xu X, Liu Y, Wang M, et al. Hierarchical hybrids with microporous carbon spheres decorated three-dimensional graphene frameworks for capacitive applications in supercapacitor and deionization [J]. Electrochimica Acta, 2016, 193: 88–95.
- [7] Zeng X. Hierarchical nanocomposite of hollow N-doped carbon spheres decorated with ultrathin WS_2 nanosheets for high-performance lithium-ion battery anode [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8 (29): 18841–18848.
- [8] Zheng G, Lee S W, Zheng L, et al. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(8): 618–623.
- [9] Kalantari M, Yu M, Noonan O, et al. Rattle-type magnetic mesoporous hollow carbon as a high-performance and reusable adsorbent for water treatment [J]. Chemosphere, 2017, 166: 109–117.
- [10] Bing X, Wei Y, Wang M, et al. Template-free synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbons for CO_2 adsorption and supercapacitor electrodes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 488: 207–217.
- [11] Xiong H F, Moyo Mahluli, Myriam A, et al. Fischer-Tropsch synthesis: iron catalysts supported on N-doped carbon spheres prepared by chemical vapor deposition and hydrothermal approaches [J]. Journal of Catalysis, 2014, 311(3): 80–87.
- [12] 黄婧,文姝,江成发,等. 酚醛树脂基多孔炭的制备及应用研究进展[J]. 功能材料,2015,46(1):01016–01026.
- [13] 王梅,贾献峰,马成,等. 整体型多孔炭的制备及其对苯和甲苯吸/脱附行为研究[J]. 新型炭材料,2017,32(4):358–364.
- [14] 王余莲,印万忠,李昂,等. 热分解法制备三水碳酸镁晶须及其结晶动力学研究[J]. 矿产保护与利用,2018,12(6):108–111.
- [15] 王恩民,李文翠,雷成,等. 碱式碳酸镁催化酚醛聚合制备多孔炭及其 CO_2 吸附性能[J]. 化工学报,2015,66(7):2565–2572.
- [16] 王余莲,印万忠,张夏翔,等. 大长径比三水碳酸镁晶须的制备及晶体生长机理[J]. 硅酸盐学报,2018,46(7):944–951.

Preparation and Property of Porous Carbon with Phenolic Polymerization Catalyzed by Hydrated Magnesium Carbonate

JIN Baoqing¹, WANG Yulian^{1,2}, OU Changrui³, LI Shuai¹, ZHAO Xu¹, ZHU Ming¹, LI Chuang¹, YUAN Zhi-gang¹

1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;
2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 100160, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract: The rapid gelation of the resorcinol – formaldehyde system was realized by the catalytic function and easy – decomposability of hydrated magnesium carbonate, and the monolithic porous carbon (MCM – Mg) with developed pores and large specific surface area was obtained by carbonization. The effects of raw material concentration, catalyst dosage, reaction temperature, reaction time, carbonization temperature and carbonization time on the properties of porous carbon were systematically studied. The results showed that the suitable preparation conditions were reaction temperature of 85 ℃, reaction time of 0.5 h, resorcinol mass of 3 g, catalyst dosage of 3 g, carbonization temperature of 900 ℃, carbonization time of 1.5 h. Under the optimum conditions, the porous carbon could be obtained with the density of 1.23 g/cm³, the porosity of 39.71%, the yield of 29.07%, the specific surface area of 193.475 m²/g, the average pore size of 22.696 nm, the compressive strength of 25.68 Mpa. The process has the advantages of short reaction time, low cost and environmental protection.

Key words: porous carbon; hydrated magnesium carbonate; phenolic resin

引用格式:靳宝庆,王余莲,欧昌锐,李帅,赵旭,朱明,李闯,袁志刚. 三水碳酸镁催化酚醛聚合制备多孔炭及其性能研究[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):139 – 145.

Jin BQ, Wang YL, Ou CR, Li S, Zhao X, Zhu M, Li C and Yuan ZG. Preparation and property of porous carbon with phenolic polymerization catalyzed by hydrated magnesium carbonate[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 139 – 145.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn