

氮硼共掺杂有序介孔碳的制备及性能

魏 婷, 周 权*, 宋 宁, 倪礼忠

(华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 采用硬模板法, 以间位碳硼烷为硼源、3-氨基苯基乙炔为氮源和碳源, 介孔二氧化硅(SBA-15)为硬模板成功制备了氮硼共掺杂的有序介孔碳材料(NBC)。采用X射线衍射(XRD)、N₂吸附-脱附测试、透射电镜(TEM)和X射线光电子能谱(XPS)研究了前驱体B/N摩尔比对NBC结构的影响。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)研究了NBC的甲基橙染料吸附性能。结果表明: NBC具有二维六方的有序结构, 孔径分布集中在3~6 nm且可调。其中, B/N为1的样品(NBC-1)具有最高的比表面积(1 560 m²/g)、大孔容(1.92 cm³/g)及高度有序性。相比于传统的活性炭吸附剂(61 mg/g), 有序介孔碳NBC-1可以实现对甲基橙染料的快速、有效吸附, 其吸附量可达214 mg/g。

关键词: 硬模板法; 间位碳硼烷; 有序介孔碳; 吸附

中图分类号: O613

文献标志码: A

Preparation and Properties of Nitrogen-Boron co-doped Ordered Mesoporous Carbon

WEI Ting, ZHOU Quan*, SONG Ning, NI Li-zhong

(Key Laboratory of Special Functional Polymer Materials and Related Technology, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Utilizing novel *m*-carborane and 3-ethynylbenzenamine resin as precursor, ordered mesoporous carbon (NBC) doped with boron and nitrogen were successfully prepared by hard-template route. Methyl orange anionic dye was selected to investigate the adsorption behavior on NBC. The adsorption capacity of methyl orange dye on NBC and activated carbon were studied using a UV-Vis spectrophotometer. The effect of precursors B/N molar ratio on the texture and heteroatoms content of NBC was investigated. X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption and desorption and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the morphology of prepared NBC samples. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate atomic percentage and

收稿日期: 2018-03-26

作者简介: 魏 婷(1994-), 女, 山西运城人, 硕士生, 主要研究方向为介孔材料的合成及应用。E-mail: weiting142726@163.com

通信联系人: 周 权, E-mail: qzhou@ecust.edu.cn

bonding structure. Results showed that NBC had a two-dimensional hexagonal ordered structure (p6mm) with a pore size distribution centered at 3~6 nm. The increasing precursor B/N ratio (from 0.5 to 1) appropriately enhanced the pore size, but when precursor B/N ratio increased from 1 to 2, it was found that NBC specific surface area and pore size gradually decreased and ordered structure was partially destroyed. Among them, sample that B/N ratio equal to 1 (NBC-1) exhibited the highest specific surface area ($1\ 560\ \text{m}^2/\text{g}$), largest pore volume ($1.92\ \text{cm}^3/\text{g}$). Besides, result showed that the atomic percentage of boron and nitrogen could adjust to 4.95 % and 6.32 %, respectively. Compared to the conventional activated carbon adsorbent ($61\ \text{mg}/\text{g}$), NBC-1 prepared in this study exhibited rapid and effective adsorption performance ($214\ \text{mg}/\text{g}$), which showed great potential as efficient adsorbent for removal of methyl orange dye.

Key words: hard template route; *m*-carborane; ordered mesoporous carbon; adsorption

介孔碳材料因其具有较高的比表面积、可调的孔径及化学惰性等特点成为近年来的研究热点,在催化、吸附及电化学领域具有广阔的应用前景^[1-6];然而,随着介孔碳材料的发展和应用需求的提升,单独以含碳前驱体制备的介孔碳材料在使用上的局限性逐渐显现。为了改善其性能,近年来发展出多种改性和功能化介孔碳的方法。

杂原子掺杂已成为广泛使用的介孔碳功能化策略,研究表明杂原子的引入可有效改善介孔碳材料在电化学、催化及吸附等方面的性能。如氮原子引入后,可使介孔碳形成相对碱性的表面,有利于提高其对酸性染料的吸附效果,而适量掺杂硼原子有利于介孔碳材料比表面积、孔径及石墨化程度的提高。目前对于氮掺杂介孔碳的研究已经比较成熟^[7-13],而对硼掺杂介孔碳的报道相对较少且大多采用硼酸作为硼源。如Ding等^[14]以硼酸为致孔剂、催化剂和掺杂剂,以果糖为碳源制备了硼含量(质量分数)为0.1%的介孔碳材料。最近也有一些报道采用了新型含硼前驱体,但是硼含量较低。Bo等^[15]将4-羟基苯硼酸和蔗糖共浸渍到二氧化硅SBA-15的孔隙中,得到了硼含量在0.64%~2.11%的介孔碳。翟晓玲等^[16]用自制的含硼酚醛树脂制备了有序介孔碳材料,其硼含量为0.24%~1.12%。

本文采用一种独特的间碳硼烷作为硼源、3-氨基苯基乙炔为氮源和碳源、SBA-15为硬模板,成功制备了氮硼共掺杂介孔碳材料,并对其结构及性能进行表征。所得介孔碳不仅具有高比表面积($1\ 560\ \text{m}^2/\text{g}$),大孔隙($1.92\ \text{cm}^3/\text{g}$)及高度有序的二维六方结构,且硼含量高达6.32%,对甲基橙染料显示出快速、有效的吸附效果,类似性能的有序介孔碳材料尚鲜见报道。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

正硅酸乙酯 (TEOS): 化学纯, 北京化工厂; 三嵌段共聚物表面活性剂 P123 (Pluronic P123, EO₂₀-PO₇₀)

-EO₂₀): 化学纯, Sigma-Aldrich 化学试剂有限公司; 间碳硼烷 (*m*-carborane): 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 3-氨基苯基乙炔(3-Aminophenylacetylene)、盐酸(HCl)、四氢呋喃(THF)、无水乙醇(CH₃CH₂OH)、活性炭(AC): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

X 射线衍射仪(日本理学 D/max2550VB/PC 型转靶衍射仪): 小角和广角的扫描范围(2 θ) 分别为 0.5°~5°及 10°~80°; 比表面积及孔径测定仪(美国 Micrometitics 公司 ASAP 2460 型): 样品测试前在 200 °C 下干燥 5 h, 测试时在液氮温度-196 °C 下测定样品的氮气吸附-脱附曲线; 扫描电子显微镜(日本公司 JSM-6360 LV 型): 样品测试前在 100 °C 下干燥及喷金处理; 高分辨率透射电子显微镜(日本公司 JEM-2100 型): 测试前取适量样品于无水乙醇中, 超声分散 25 min, 将分散好的悬浮液滴在覆有碳膜的铜网上, 干燥后直接观察其形貌; X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞公司 ESCALAB 250 Xi); 紫外可见分光光度计(日本岛津公司 UV-Vis 2600 型)。

1.3 实验步骤

首先采用文献^[7]的方法合成 SBA-15 介孔分子筛; 称取 6.5 g 的 3-氨基苯基乙炔树脂溶于适量的四氢呋喃中, 按照 B/N 摩尔比分别为 0.5, 1, 1.5, 2 加入间位碳硼烷, 磁力搅拌使其完全溶解成均相的前驱体溶液。再将其逐滴加入到 5 g 的 SBA-15 模板中, 密封浸渍 3 h 使模板被前驱体溶液完全浸润。待溶剂完全挥发后将其置于烘箱中, 按照如下制度使前驱体在模板孔道内固化: 140 °C/6 h→160 °C/2 h→180 °C/2 h→200 °C/2 h→220 °C/2 h→240 °C/2 h→250 °C/1 h; 接着将得到的红棕色粉末置于管式炉中, 在高纯氩气中高温碳化, 以 2.5 °C/min 的升温速率从室温升至 400 °C, 在 400 °C 下碳化 2 h, 再以 1 °C/min 的升温速率由 400 °C 升至 800 °C, 并在此温度下继续碳化 2 h; 最后将碳化后的黑色粉末加入到 $\omega=40\%$ 的 HF 溶液中, 磁力搅拌 24 h 后用醇和水交替洗涤干燥, 即得有序介孔碳样品, 将其命名为 NBC-X, 其中 X 代表前驱体的 B/N 比。

向 2 个盛有 200 mL 的甲基橙溶液(初始质量浓度 ρ_0 为 20 mg/L) 的锥形瓶中分别加入 10 mg 的 AC 和 NBC 样品, 将其置于 25 °C, 200 r/min 的恒温摇荡器, 每隔一段时间取样, 将吸附剂与甲基橙溶液分离后, 利用紫外-可见分光光度计测定溶液中剩余甲基橙浓度 ρ_e , 其吸附量 q_e 根据公式 (1) 计算。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) V}{W} \quad (1)$$

其中, V 为甲基橙溶液的体积 (L), W 为加入甲基橙溶液中的吸附剂的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 NBC 的 XRD 分析

图 1 (a) 为 NBC 的小角 XRD 图。由图 1 (a) 可以看出, 不同 B/N 比制备的 NBC 样品均在 0.9°~1°

出现 1 个尖锐可辨的衍射峰, 与 SBA-15 模板的出峰位置 (0.9°) 非常接近, 对应于二维六方结构的 (100) 面, 表明合成的 4 个样品均具有良好的结构有序性。其中, NBC-1 样品的衍射峰强度高于 NBC-0.5, 但是随前驱体 B/N 比的进一步提高, 其 (100) 面峰强有一定程度的减弱, 这可能是由于碳骨架中硼掺杂比例的提高, 有序的孔结构受到不同程度的破坏, 表现为有序度的下降。图 1 (b) 为 NBC 的广角 XRD 图, 在 2θ 为 23° 和 43° 附近出现 2 个石墨碳的衍射峰, 分别归属于石墨碳的 (002) 及 (100) 晶面。B/N 比为 0.5 的样品表现出最高的出峰强度, 继续提高前驱体 B/N 比, NBC 样品的衍射峰强有微弱的下降, 这意味着样品孔壁的石墨化程度随着 B/N 比的提升有所下降。

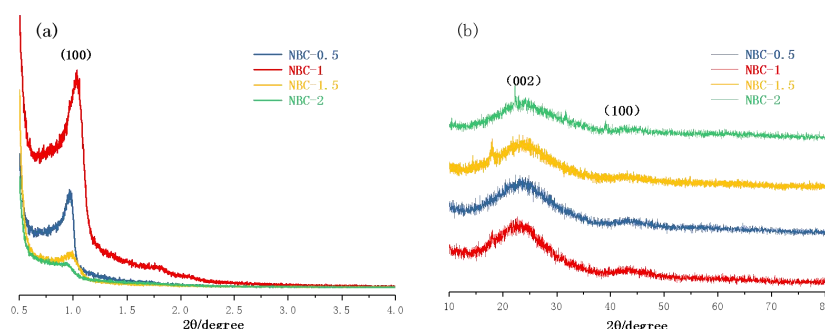


图 1 NBC 的 (a) 小角 XRD 谱图和 (b) 广角 XRD 谱图

Fig. 1 (a) Small angle XRD spectra and (b) Wide angle XRD spectra of NBC

2.2 NBC的氮气吸脱附分析

图2为不同B/N比制备的NBC材料的氮气吸附-脱附等温线 (图2 (a)) 和孔径分布图 (图2 (b))。从图2 (a) 可知, NBC材料的吸附-脱附曲线均属于典型的IV型等温线, 且在相对压力为0.4到0.6时出现了明显的H1型滞后环, 说明NBC样品具有介孔结构。由图2 (b) 可以看出, 4条曲线均出现1个尖峰, 这代表着NBC样品具有较窄的孔径分布, NBC-0.5、NBC-1、NBC-1.5、NBC-2的孔径尺寸分别集中于3.58 nm、5.18 nm、3.52 nm 及3.31 nm, 依据BET模型得到的比表面积及由BJH模型计算的孔容孔径结果列于表1中。可以看出, NBC-1具有最高的BET比表面积 ($1\,560\text{ m}^2/\text{g}$) 和孔径 (5.18 nm), 表明适量的B原子掺杂起到了扩孔的作用, 但是随着前驱体B/N比的继续提高, NBC的比表面积和孔径呈下降的趋势, 这可能是由于前驱体中B含量随B/N比的上升逐渐增加, 在有序结构形成过程中B原子进入碳骨架, 介孔碳的结构遭到不同程度的破坏, 导致材料的比表面积和孔径下降。

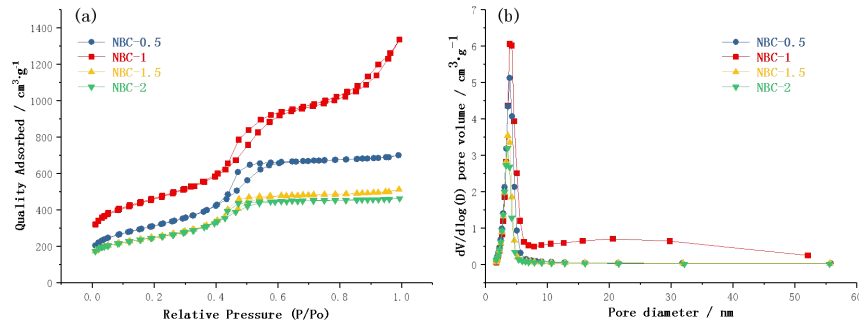


图2 NBC 的 (a) 氮气吸脱附曲线和 (b) 孔径分布曲线

Fig. 2 (a) N_2 absorption-desorption curves and (b) pore size distribution curves of NBC

表 1 NBC 的结构参数

Table 1 Structural parameters of NBC

Sample	Surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore size / nm
NBC-0.5	1 093	1.05	3.58
NBC-1	1 560	1.92	5.18
NBC-1.5	850	0.71	3.52
NBC-2	839	0.61	3.31

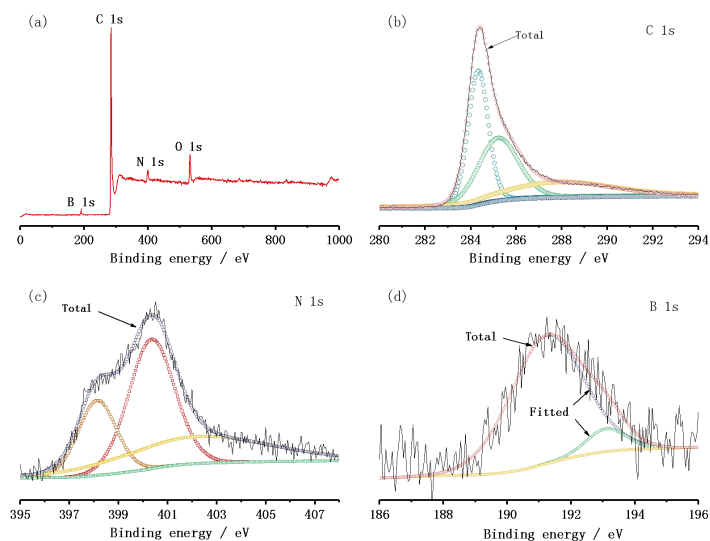
2.3 NBC的元素组成分析

为了进一步了解NBC的元素组成和键合情况,以 NBC-1 为例对其进行 XPS 表征,其结果如图3 (a) 所示。NBC-1的XPS谱图中出现了4个尖锐的峰,其中结合能284.3 eV、191.5 eV及400.3 eV处分别对应着NBC中的C 1s、B 1s、N 1s。表明NBC-1样品中存在着C、N及B元素。图3 (b) 是NBC-1的C 1s 高分辨电子能谱。可分为3个峰:结合能最高的位置287.88 eV处对应着介孔碳中的C-O,结合能285.21 eV处对应着介孔碳中的C-N。在XPS中C-B与C-C的峰值对应的结合能相近,因此结合能284.33 eV附近可认为是C-C与C-B的混合峰。图3 (c) 是NBC-1的N 1s 高分辨电子能谱。结合能402.35 eV处的峰对应于介孔碳中的N-O;结合能398.1 eV、结合能在400.45 eV 处的峰分别对应于吡啶型、吡咯型的氮。图3 (d) 是NBC-1的B 1s高分辨电子能谱。NBC-1 中的B 1s图谱可拟合为2个峰,峰的位置为结合能193.45 eV及192.3 eV处,分别对应着 B_2O_3 及 BCO_2 ^[14, 18, 19]。表2为XPS得到的NBC样品元素含量,可以看出随着前驱体B/N比的提高,NBC样品中的B含量也有所增加。

表 2 NBC 的元素含量分析结果

Table 2 Element content results of NBC

Sample	w(C)/ %	w(N)/ %	w(B)/ %	w(O)/ %
NBC-0.5	83.07	6.32	4.38	5.83
NBC-1	85.74	5.16	4.74	4.10
NBC-1.5	85.10	3.98	4.83	5.70
NBC-2	85.56	4.02	4.95	4.56



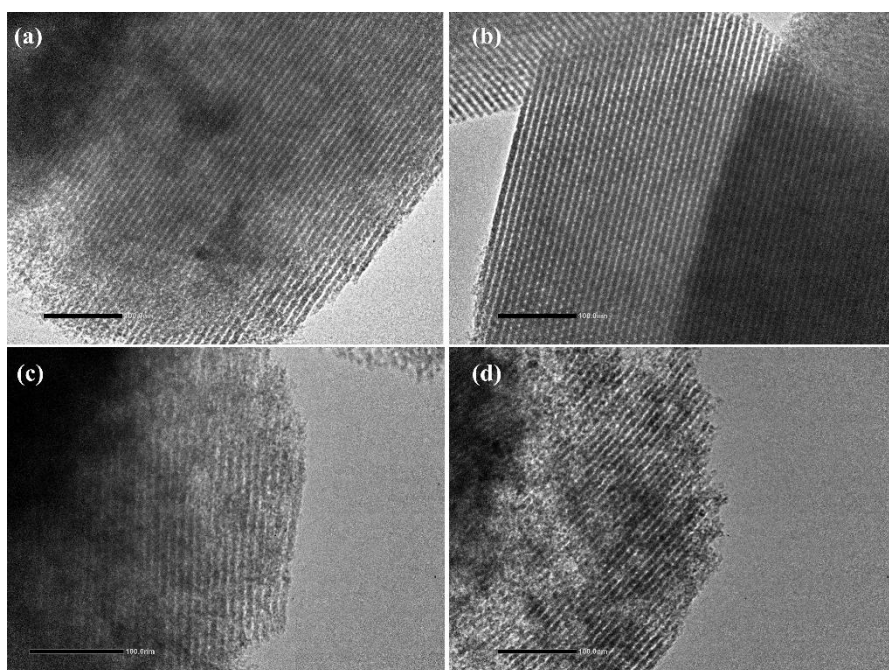
a—total spectra; b—XPS simulation curves for C1s ; c—XPS simulation curves for N1s ; d—XPS simulation curves for B1s

图3 NBC-1 的 XPS 扫描图

Fig. 3 XPS spectra of NBC-1

2.4 NBC的TEM形貌分析

图4为NBC样品的透射电镜照片。所有样品都呈现出大范围的线性条纹，具有类似于SBA-15的二维六方有序结构。其中NBC-1.5及NBC-2样品的线性条纹逐渐出现了弯曲和断点，这可能是杂原子引入碳骨架使得NBC的规整结构遭到微小的破坏，造成有序程度降低。这与XRD和氮气吸附-脱附的分析结果一致。



a—NBC-0.5; b—NBC-1; c—NBC-1.5; d—NBC-2

图 4 NBC 的透射电镜图

Fig. 4 TEM images of NBC

2.5 NBC的吸附性能

有序介孔碳NBC与活性炭AC的甲基橙吸附性能如图5(a)所示。有序介孔碳NBC-1具有较大的比表面积、开阔的孔道及介孔范畴的孔径,有利于甲基橙在其内外表面的扩散和附着^[20],其平衡吸附量(214 mg/g)高于活性炭材料(61 mg/g),且NBC-1的吸附曲线呈“L”型,约15 min即可达到其最大吸附量,这表明有序介孔碳NBC-1可以快速、有效的吸附甲基橙。图5(b)为介孔碳材料的染料吸附示意图。从左到右依次为甲基橙溶液,加入吸附剂后的混合溶液、分离介孔碳吸附剂之后的溶液。从图5(b)中可以看出,NBC-1对甲基橙溶液具有良好的脱色效果。表3展示了几种碳基吸附剂的比表面积及对甲基橙染料的吸附量。相比于氮掺杂的介孔碳材料中NMC-3-800及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{N-mC}$,本实验制备的氮硼共掺杂的介孔碳NBC-1具有相对高的比表面积及吸附量,硼原子的适量掺杂与氮原子掺杂协同作用,在提高材料比表面积的同时又增加了样品表面的吸附活性位点,使得NBC-1实现了快速、高效的甲基橙吸附。

表 3 碳基吸附剂的比表面积及吸附量

Samples	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Adsorption capacity / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ref.
NMC-3-800	968	202	[7]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{N-mC}$	166.9	160	[8]
NBC-1	1560	214	This study
AC	659	61	This study

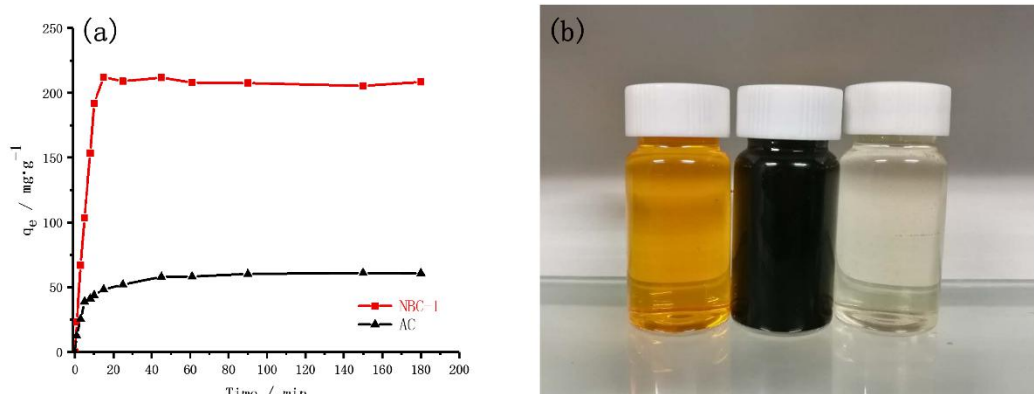


图 5 (a) NBC-1及AC的甲基橙吸附性能; (b) 介孔碳材料的甲基橙染料吸附示意图(从左到右依次为甲基橙溶液, 加入吸附剂后的混合溶液、分离介孔碳吸附剂之后的溶液)

Fig.5 (a) Adsorption capacity of methyl orange on NBC-1 and AC; (b) Methyl orange dye adsorption diagram of

mesoporous carbon material (from left to right : methyl orange solution, mixed solution after adding adsorbent, solution after separating mesoporous carbon adsorbent)

3 结 论

(1) 采用硬模板法, 以间位碳硼烷为硼源、3-氨基苯基乙炔为氮源和碳源、SBA-15为硬模板, 成功制备了氮硼共掺杂的介孔碳材料NBC。该NBC具有二维六方的有序结构和较高的比表面积($\geq 839 \text{ m}^2/\text{g}$), 孔径分布集中在3~6 nm且可调, 硼含量在4%~5%。

(2) 适当提升前驱体B/N比有扩孔的作用, 但是当B/N比高于1后, NBC的比表面积和孔径随B/N比的升高而逐渐下降, 其有序结构也有所损失。其中NBC-1样品具有较高比表面积($1560 \text{ m}^2/\text{g}$)、大孔容($1.92 \text{ cm}^3/\text{g}$)及高度的有序性。

(3) 相比于传统的活性炭吸附剂($61 \text{ mg}/\text{g}$), 本文制备的有序介孔碳NBC-1可以实现对甲基橙染料快速、有效吸附, 其吸附量达到了 $214 \text{ mg}/\text{g}$ 。

参考文献:

- [1] WANG J, XIN H L, WANG D. Recent progress on mesoporous carbon materials for advanced energy conversion and storage [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, 31(5): 515-539.
- [2] D'ALESSANDRO D M, SMIT B, LONG J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2010, 49(35): 6058-6082.
- [3] ENTERRÍA M, FIGUEIREDO J L. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry [J]. *Carbon*, 2016, 108: 79-102.
- [4] SUIB S L. A Review of Recent developments of mesoporous materials [J]. *The chemical Record*, 2017, 17(12): 1169-1183.
- [5] 蒋媛媛, 周永丰. 介孔碳-二氧化钛纳米复合材料的制备及其电化学应用 [J]. *功能高分子学报*, 2014, 27(2): 121-128.
- [6] 张涛, 王文强, 王庚超. 基于活化多孔碳负载聚苯胺正极和活化多孔碳负极的有机非对称超级电容器 [J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(3): 296-304.
- [7] LI H, AN N, LIU G, et al. Adsorption behaviors of methyl orange dye on nitrogen-doped mesoporous carbon materials [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 466: 343-351.
- [8] LIANG T, WANG F, LIANG L, et al. Magnetically separable nitrogen-doped mesoporous carbon with high adsorption capacity [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(8): 3868-3879.
- [9] SANCHEZ-SANCHEZ A, SUAREZ-GARCIA F, MARTINEZ-ALONSO A, et al. Synthesis, characterization

- and dye removal capacities of N-doped mesoporous carbons [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 450: 91-100.
- [10] XU S, LV Y, ZENG X, et al. ZIF-derived nitrogen-doped porous carbons as highly efficient adsorbents for removal of organic compounds from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 502-511.
- [11] VIX-GUTERL C, SAADALLAH S, VIDAL L, et al. Template synthesis of a new type of ordered carbon structure from pitch [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(10): 2535-2539.
- [12] LIU S, ZUO P, WANG Y, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon microspheres made from m-aminophenol-formaldehyde resin as promising electrode materials for supercapacitors [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 259: 54-59.
- [13] LIU N, YIN L, WANG C, et al. Adjusting the texture and nitrogen content of ordered mesoporous nitrogen-doped carbon materials prepared using SBA-15 silica as a template [J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3579-3591.
- [14] DING S, ZHENG S, XIE M, et al. One-pot synthesis of boron-doped mesoporous carbon with boric acid as a multifunction reagent [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2011, 142(2,3): 609-613.
- [15] BO X, GUO L. Ordered mesoporous boron-doped carbons as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline solution [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15(7): 2459-2465.
- [16] 翟晓玲, 宋燕, 智林杰, 等. 硼掺杂中孔炭的制备及其电化学性能 [J]. *新型炭材料*, 2011, 26(3): 211-216.
- [17] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548-532.
- [18] SHENG Z-H, SHAO L, CHEN J-J, et al. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4350-4358.
- [19] SUN L, FU Y, TIAN C, et al. Isolated boron and nitrogen sites on porous graphitic carbon synthesized from nitrogen-containing chitosan for supercapacitors [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(6): 1637-1646.
- [20] 邓文秀, 张朝亮, 刘习奎. 基于溶剂原位傅克偶联反应合成杯芳烃有机多孔网络(CalixPOF)及其染料吸附特性[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(1):46-52.