

摘 要

石油价格的频繁波动及人们环境保护意识的提高促进了车用燃料替代产品的开发。目前, 较有前景的替代燃料是天然气。天然气主要由甲烷(85%)、少量的乙烷和其他氢氧化物、氮气和二氧化碳所组成。

作为一种良好的吸附剂, 活性炭被广泛应用于天然气的吸附存储。研究表明, 作为天然气吸附剂的理想活性炭孔径应在 2.0nm 左右。尽管许多学者在孔径和孔分布控制方面做了大量的研究工作, 然而, 炭结构的复杂性还是使得传统活化方法难以用来制备孔径严格受控的多孔炭材料。MCM-48、NaY 分子筛拥有规则的孔道结构和精细的纳米空间, 可以作为无机模板应用到多孔炭材料的合成制备中。

在本文的研究中, 使用非离子表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)混合模板剂法在低模板剂质量分数(5.6%), 低表面活性剂/硅条件(摩尔比 0.174:1)下水热法合成出了立方相的 MCM-48 介孔分子筛。同时, 以硅溶胶为硅源, 硫酸铝为铝源, 氢氧化钠作碱源和去离子水, 采用水热合成法合成了 NaY 沸石分子筛。

采用 NaY 沸石分子筛作模板, 乙酰丙酮为有机前驱体, 使用液相浸渍-气相沉积工艺合成了富含微孔和中孔结构的多孔炭材料并对其进行了表征。所合成的多孔炭比表面积 1351 m²/g, 孔容 0.892 cm³/g, 微孔率 0.63, 孔径分布多在 1.0nm~3.0nm 之间。也使用了其他的有机前驱体合成了沸石模板孔炭, 并比较了几种沸石模板炭的结构特征。

纯硅分子筛缺乏酸性活性位, 以 MCM-48 介孔分子筛作模板时, 加入柠檬酸和糠醇作为有机前驱体, 在未对 MCM-48 介孔分子筛进行改性的条件下, 合成了具有一定有序孔道结构的模板中孔炭。该模板中孔炭的 XRD 衍射在 $2\theta = 2.8^\circ$ 左右显示了一强度较高的衍射峰。BET 比表面积 1072m²/g, 最可几孔径 3.0nm, 孔容 0.82cm³/g。

关键词: 分子筛、无机模板、多孔炭

Synthesis and Characterization of Porous Carbons using MCM-48 and NaY Molecular Sieves as Template

Abstract

Instability in the oil markets and increase in environmental concerns have stimulated research for alternative transportation fuels. One alternative to gasoline is natural gas, which consists primarily of methane (85-95%) with minor amounts of ethane, other higher-order hydrocarbons, nitrogen, and carbon dioxide.

Activated carbons (AC) are studied as the storage of natural gas by adsorption forms. It shows by research that the ideal AC should have an average micropore width of 2.0 nm for the adsorption natural gas system. However, the complexity of the carbon structure prevents the conventional activation processes from preparing carbon materials with strictly controlled pore structure, although voluminous research has been done and great effort has been made toward the control of pore size and its distribution. To meet such a requirement, many novel approaches to control pore structure have been developed. Molecular sieves, such as MCM-48 and NaY, are characterized by their regular channel structure and are utilized for synthesizing unique carbon materials.

In this work, mesoporous molecular sieve MCM-48 by hydrothermal method using nonionic surfactant p-Octyl polyethylene glycol phenyl ether and cationic surfactant cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) as co-template were synthesized. The synthesis was conducted at a very low mass fraction mixed surfactants (about 5.6%) and a very low molar ratio of total surfactants to silica (about 0.174:1). At the same time, zeolite NaY was synthesized by hydrothermal method using silica sol, aluminium sulfate, sodium hydroxide and deionized water.

Porous carbon with controlled pore size distributions between 1.0nm and 3.0nm were synthesized using zeolite NaY as a template. Acetylacetone was employed as a carbon precursor to prepare porous carbons by impregnation method and CVD method. The porous carbon prepared exhibited two kind of pore structure: microporous and mesoporous, with surface area, microporosity and micropore volume of 1351m²/g, 0.63 and 0.892cm³/g respectively. Other carbon precursors are used such as citric acid, furfuryl alcohol and phenolic resin.

Mesoporous carbon was fabricated using molecular sieve of MCM-48 as template, which is lower ordered in pore structure, which shows a peak at $2\theta = 2.8^\circ$. Citric acid and furfuryl

alcohol were employed as carbon precursor to prepare mesoporous carbons with surface area of $1072 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectively. Citric acid also improved the acidity of molecular sieves when mesoporous carbons are synthesized.

Key Words: molecular sieves, inorganic templation, porous carbon

独创性说明

作者郑重声明：本硕士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得大连理工大学或其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名：__伍刚__ 日期：_2005-6-12_

1 文献综述

1.1 引言

所谓多孔炭质材料是指具有不同孔结构的碳素材料，其孔径大小从具有相当于分子大小的纳米级超细微孔直到适于微生物增殖及活动的微米级细孔。作为新材料，他们具有耐高温、耐酸碱、导电、传热等一系列优点。多种形态的活性炭是这类材料的典型例子，它们在气体和液体的精制、分离以及水处理和空气净化等方面得到了广泛的应用。多孔炭质固体尤其是中、微孔炭质固体，可以提供特异的分子场和高比表面积，正日益引起人们的关注。中微孔炭是由超微粒子结合而成的多孔性固体，其孔隙尺度在纳米范围，故该孔隙又被称为纳米空间(Nanospace)。该纳米空间是一般较大空间所不具备的一些特殊功能的根源所在，不仅是吸附空间而且同时亦是反应空间。

按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类，活性炭的孔大小分为： $>50\text{nm}$ 的大孔， $2\sim 50\text{nm}$ 的中孔， $0.8\sim 2\text{nm}$ 的微孔以及 $<0.8\text{nm}$ 的亚微孔。普通活性炭含有大量的微孔及亚微孔，其中也有一定大孔及中孔。活性炭纤维则主要是由微孔和亚微孔组成。多孔炭材料中碳黑，粉状或粒状活性炭已是成熟的工业产品，而其他形态也在不断的研究开发当中。活性炭纤维被认为是继粉状和粒状之后的第三种活性炭，而新近出现的具有规则孔道结构的中微孔炭材料则为工业技术的发展提供了新的动力。

通过原料选择、活化介质、温度、时间等反应条件的调整已可在一定程度上控制多孔炭内部孔结构及大小分布，这方面仍然是当前研究的热点，一是如何能得到更多含中孔或大孔的碳材料以用作催化剂的担体以及电池电极材料，因为电解质离子及大分子必须能接近碳表面，若孔太小则达不到此目的。另一方面则是寻找孔径大小均一，能选择吸附某些分子或能分离氧、氮、二氧化碳及甲烷等小分子的分子筛碳。

要使含碳物质成为多孔炭，既要使之碳化，又要根据要求使之形成不同大小的孔隙。制造活性炭的成孔过程有所谓物理活化和化学活化法。物理活化法是用水蒸气、二氧化碳或微量空气作氧化介质使碳材料中无序碳部分氧化刻蚀成孔。在 800°C 以上高温由于氧与碳的反应速度比 CO_2 或水蒸气快 100 倍，因扩散控制使碳表面优先氧化而不形成孔隙，不但降低了活化收率同时也因急剧放热使反应难以控制，所以实际上很少直接用氧或空气作氧化介质。

化学活化法的实质是在活化过程中用 $ZnCl_2$, H_3PO_4 , K_2S 或 KCN 等化学物质使有机物中氢和氧主要以水蒸气形式逸出, 抑制副产焦油的形成故能明显地提高活化收率, 且可降低碳化活化的温度至 600°C - 700°C 。但活化剂反应后可能堵塞形成的孔隙, 必须经洗涤将其除去, 另外过程中的副产物可能造成设备的腐蚀及环境的污染。

炭结构的复杂性使得上述两种传统的活化方法难以制备出孔结构严格受控的中微孔炭材料。因此, 开发高比表、高孔容、孔径分布狭窄的多孔炭材料来满足近来工业技术发展的需求已成为近期国内外一项新的研究热点。

目前, 已研制出多种控制中微孔结构炭的新方法。研究较多的方法主要有金属阳离子交换树脂炭化、苯化学气相沉积、催化活化、有机凝胶炭化及模板炭化等^[1]。相对于其他方法而言, 使用分子筛等无机模板制备出的多孔炭材料具有结构高度有序, 孔径比较均一等特点。

1.2 模板法合成中微孔炭材料

1.2.1 沸石分子筛模板合成的微孔炭

沸石分子筛具有三维空旷骨架结构, 骨架由硅氧四面体 $[SiO_4]^{4-}$ 和铝氧四面体 $[AlO_4]^{5-}$ 通过共用氧原子连接而成。骨架中由环组成的孔道是沸石的最主要特征。不同的沸石分子筛具有不同的孔径和孔道形状, 孔径范围在 $0.3-1.0\text{nm}$ 范围内。将有机前驱体充满沸石孔道炭化, 然后溶出沸石模板所合成出的多孔炭材料以微孔为主, 具有良好的有序性结构, 孔径分布相对均一, 比表面积可达 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

1.2.1.1 沸石种类对模板多孔炭合成的影响

沸石种类和多孔炭产率之间没有比较明显的内在联系。在 Bessel^[2]等采用 NaY、Beta (NH_4 型)和 ZSM-5(NH_4 型)沸石为模板, 以丙烯腈为有机前驱体制备的多孔炭中, Y 沸石模板炭的产率最高(7.8%), 而以糠醇为有机前驱体制备的多孔炭中, Beta 沸石炭的产率最高(64.4%)。在三种沸石材料中, 对于 ZSM-5 沸石, 无论采用何种有机前驱体, 它的多孔炭产率都为最低。另一方面 Kyotani^[3, 4]等在使用 NaY、H β 、ZSM-5(NH_4 型)、丝光(H 型)和 KL 沸石为模板的研究中, 用丙烯作有机前驱体使用化学气相沉积所合成的多孔炭中 ZSM-5 炭的产率最高, 而用糠醇作有机前驱体液相浸渍时, ZSM-5 炭的产率要比其他沸石低很多。

沸石类型对所合成的多孔炭的比表和孔径则有很大影响。Bessel^[2]、Kyotani^[3, 4, 7]和 Moggridge^[5]等人分别研究了 Y、 β 、ZSM-5 等沸石模板所制备的多孔炭的氮气吸附等温线。在 Bessel 所合成的多孔炭中(表 1.1), 用 ZSM-5 沸石为模板, 使用醋酸乙烯(CA)作有机前驱体制备的 ZSM-5Cva 多孔炭比表面积最高, 947m²/g。Moggridge 等用 β 沸石模板制备的 ZTC3 多孔炭的比表面积达 1936m²/g。表 1.2 是 Kyotani 等用各种沸石合成的较为典型的多孔炭, 在以 NaY 分子筛为模板, 使用糠醇、丙烯有机前驱体合成的模板炭中, PFA-P7-H 比表面积高达 3600 m²/g, 孔容 1.5cm³/g, 微孔率在 1.0。Zhao^[6]等用 NH₄Y 沸石为模板, 糠醇作炭源, 1100℃炭化制备的模板炭 C1100-2, 比表面积更是高达 3683m²/g, 孔容为 2.017 cm³/g, 孔径大部分处在 1.5—2.5nm 之间。从中不难看到沸石模板炭中比表面积最高的一般是以 Y 型沸石作模板制备而成的。

比较图 1.1、1.2 的 SEM 照片可以观察到沸石模板炭和沸石具有相似的外观结构。从上述沸石制备的多孔炭^[2-8]XRD 谱图分析来看, 用 Y 沸石制备的多孔炭长程有序结构最好。Kyotani 制备的 PFA-P7-H 多孔炭 X 射线在 2 θ 角 6° 附近显示一宽度狭窄的衍射峰, 这一衍射峰与 Y 沸石的(111)面衍射峰基本吻合。其他沸石合成的炭结构有序性依次为 β >> L > 丝光 > ZSM-5。

表 1.1 Bessel 合成多孔炭的比表面积
Table 1.1 porous carbon synthesized by Bessel

Zeolite	Template m ² /g	Cacn m ² /g	Cfa m ² /g	Cpyr m ² /g	Cva m ² /g
NaY	555	458	422	35	333
Beta	464	468	636	2.2	763
ZSM-5	320	469	245	2.1	947

acn—acrylonitrile, fa—furfuryl alcohol, pyr—pyrene, va—vinyl acetate

表 1.2 Kyotani合成多孔炭的比表面积

Table 1.2 porous carbon synthesized by Kyotani

Carbon	$S_{BET} \text{ m}^2/\text{g}$	$V_{\text{micro}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{meso}} \text{ cm}^3/\text{g}$
β -P8(4)	2050	0.9	0.4
ZSM-5-P8(4)	110	0	0.1
M-P8(2)	180	0.1	0.3
L-P7(4)	570	0.2	0.4
Y-PFA7-P7	2320	0.9	0.5
Y-PFA-P7-H	3600	1.5	0

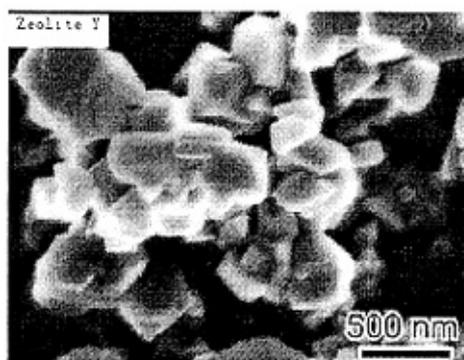


图 1.1 NaY 沸石的 SEM 照片

Fig.1.1 SEM image of zeolite NaY

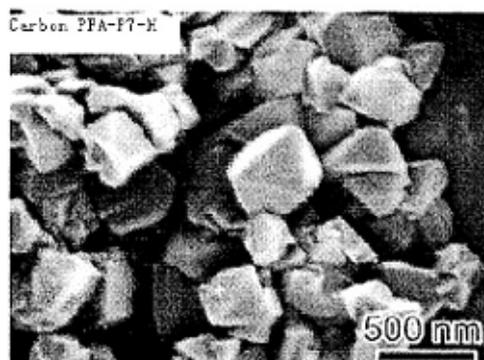


图 1.2 炭 PFA-P7-H 的 SEM 照片

Fig.1.2 SEM image of Carbon

1.2.1.2 有机前驱体填充方式和炭化条件对多孔炭合成的影响

无机模板制备多孔炭的制备过程一般分为 4 个步骤^[5]: (I)无机模板合成; (II)有机前驱体在模板孔道内的填充; (III)有机前驱体的聚合和炭化; (IV)无机模板的去除。在模板固定条件下, 多孔炭质量的高低主要取决于有机前驱体在模板孔道内的填充程度和炭化的工艺条件。

前驱体在沸石孔道内的填充主要采用两种方式: 液态有机物液相浸渍和气态有机物化学气相沉积。Kyotani^[3,4,7]与 Rodriguez-Mirasol^[8]等分别采用丙烯或丙烯腈有机气体化学气相沉积制备出了比表较高的多孔炭材料。对于 β , ZSM-5 和丝光沸石, 化学气相沉积方式制备的多孔炭基本继承了原有沸石的结构规律性。而从文献^[2-7]中我们也了解到采用糠醇液相浸渍合成模板多孔炭亦是一种比较有效的填充方式。同将两种方法单独使

用相比较, Kyotani^[3,4]和 Moggridge^[5]等先将沸石在减压 150℃下干燥, 然后浸入到糠醇之中, 高温炭化到一定程度后通入丙稀气合成多孔炭。这种方法制备的 Y 沸石模板多孔炭比表面积更高, 结构长程有序性更好。

化学气相沉积的温度一般宜选在 700—850℃之间。Kyotani^[4]指出为了防止炭在沸石孔道外发生沉积, 700℃是丙烯最好的裂化温度。在化学气相沉积炭化结束后, 将温度升高到 900℃恒温 3 小时可以使制备的模板炭拥有更高的比表面积和更好的结构有序性。

1.2.2 介孔(中孔)分子筛模板

结晶的介孔材料(有序的介孔材料, 孔径在 2~50nm)是以美国前 mobil 公司所合成的 M41S 系列材料为代表的新一代介孔和大孔材料。从原子水平看, 这些介孔材料是无序的、无定形的; 但是它们的孔道是有序排列的, 并且孔径大小分布很窄, 是长程有序的, 是高层次上的有序。

1.2.2.1 立方相介孔分子筛模板

此类介孔结构的特点是三维孔道立体交叉, 具有较高的对称性。MCM-48 的空间群为 Ia3d 结构, 有两套互不相连的三维孔道。Ryoo^[9]等最先报道了使用 MCM-48 中孔硅分子筛做模板合成有序中孔炭 CMK-1。图 1.3 中 CMK-1 的 Bragg X 射线小角度衍射显示了几个相应于立方结构的强衍射峰, 晶胞参数约为 8—9.5nm^[10], 在 2θ 角 10° 以上没有衍射峰出现, 这说明合成的炭分子筛骨架是原子无序的, 但孔道是结构有序的。TEM 照片(图 1.3)表明该中孔炭具有均一的孔径分布。从 SEM(图 1.3)照片看到 CMK-1 炭粒子保留了硅模板的晶体形态, 但不是简单的结构复制, CMK-1 的空间群是 I4₁32 立方结构。

以 MCM-48 为模板制备的中孔炭分子筛 BET 比表面积通常 1500~1800m²/g, 总孔容 0.9~1.2cm³/g。不同孔径和晶胞参数的模板制备的中孔炭孔径基本相同^[10], 在 3.0nm 左右, 并且 CMK-1 多孔炭还含有 0.5~0.8nm 的微孔, 微孔率将近 20%^[9]。

CMK-1 的典型合成方法是先将 MCM-48 在蔗糖的硫酸溶液中浸渍, 然后分别在 100℃和 160℃下干燥, 重复上述步骤。真空下 900℃炭化干燥产物, 用 NaOH 乙醇溶液在 100℃下脱出模板^[10]。除了蔗糖以外, Ryoo^[11]等还采用了葡萄糖、木糖、糠醇、苯酚树脂为有机前驱体, 考察了前驱体对中孔炭结构的影响, 得出糠醇制备的炭分子筛孔的

有序性最好。Yu^[12]等利用氯化三甲硅酯对 MCM-48 进行了简单的硅烷化改性,以 80% 的二乙烯苯作前驱体。合成的中孔炭结构有序性比改性前的 MCM-48 模板合成的中孔炭好,且采用二乙烯苯的中孔炭有石墨属性,热稳定性和机械强度要比使用蔗糖的中孔炭高,但孔径尺寸下降到 2.4nm。Hyeon^[13]和 Moggridge^[5]等则考察了将铝引入 MCM-48 的骨架中,产生酸性位,催化聚合或炭化有机前驱体对所合成中孔炭的影响。通常,合成 MCM-48 分子筛时,都要将有机模板剂烧掉。Yu^[14]等则考察了不将有机模板剂烧掉而直接加入二乙烯苯合成中孔炭的 AM48T-C 情况。与烧掉有机模板剂的 CM48T-C 相比,AM48T-C 的晶胞尺寸较大,孔径分布稍窄。

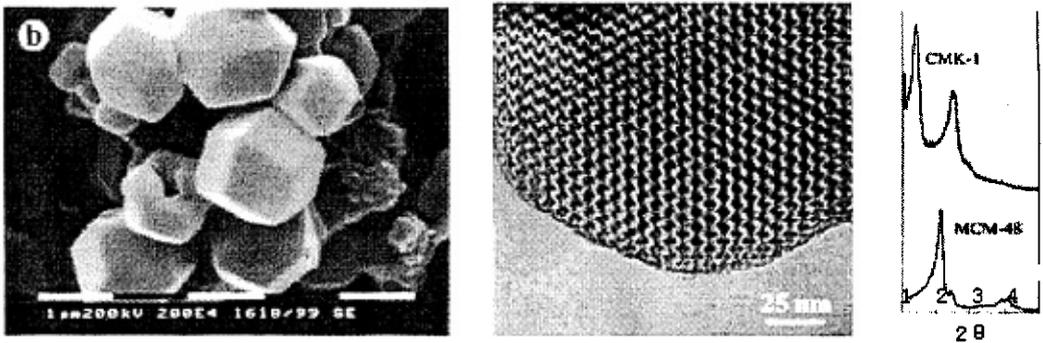


图 1.3 炭 CMK-1 的 SEM、TEM 照片和 XRD 谱图
Fig.1.3 SEM,TEM image and XRD patterns of CMK-1

1.2.2.2 六方相介孔分子筛模板

该类结构中,介孔孔道是互相平行的,横截面呈六方排列,空间群是 $P6mm$ 。主要材料有 MCM-41、SBA-15 等。由于近似圆柱的一维孔道结构,孔道之间互不相连,MCM-41 不适合用来作为模板合成中孔炭^[9]。但与 MCM-41 结构类似的 SBA-15 则可作为模板,制备中孔炭分子筛。Jaroniec^[15]等通过二维六方有序的 CMK-3 中孔炭的合成证实 SBA-15 为二维六方结构,孔道较大,孔壁上存有微孔。当有机前驱体充满硅分子筛的孔内时,又通过微孔相连,从而在高温炭化及去除模板后,原有的空间结构能够复制下来。

以 SBA-15 为模板合成的 CMK-3 保留了原有硅模板的结构对称性。TEM(图 1.4)照片显示在模板移出过程中,CMK-3 没有发生结构变化,图 1.4 中样品的小角度 XRD 衍

射表明 CMK-3 是对 SBA-15 结构完全对称的复制^[16]。Ryoo 等制备的 CMK-3 多孔炭的孔径一般在 4.5nm 左右, 比表面积近 $1520\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 。

用 SBA-15 作模板的一个优势是可以调节吸引硅源的官能团数量系统地控制中孔硅的壁厚, 从而控制对应生成的纳米炭棒孔径^[17]。合成 SBA-15 中孔硅使用的 TEOS 通常价格昂贵, Pinnavaia 等^[18]用价格便宜的硅酸钠合成出同 SBA-15 结构相同的中孔硅分子筛 MSU-H, 然后, 用它作模板制备的中孔炭 C-MSU-H 的 XRD 衍射峰 100, 110, 200 位置、强度和 CMK-3 大致相同。Schüth 等^[19]以 AISBA-15 中孔硅为模板, 糠醇三甲苯溶液为前驱体合成了富含二种孔径的 NCC-1 系列中孔炭, NCC-1-25 的孔径在 5.1nm 和 10.5nm 两处分布, 而且 NCC-1-25 具有 $3.2\text{cm}^2/\text{g}$ 大孔容。合成中孔炭时, 传统填充前驱体的方式是液相浸渍, Mokaya 等^[20]使用苯乙烯和乙腈采用化学气相沉积方法合成了具有石墨属性的 CMK-3Vs 和 CMK-3Va 炭分子筛。850℃ 和 900℃ 合成的 CMK-3Va 样品保持了 SBA-15 的原有结构, 950℃ 和 1000℃ 合成的则是中空的球形。Li 等^[21]用乙烯在 SBA-15 模板中用钴催化, 化学气相沉积合成了具有刚性纳米管结构的中孔炭, 这种中孔炭也是六方有序结构。

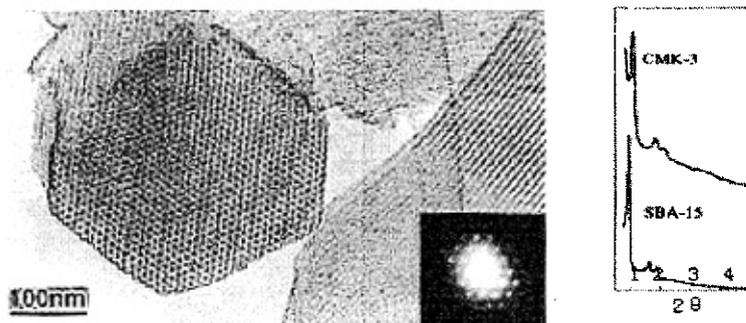


图 1.4 炭 CMK-3 的 SEM、TEM 照片和 XRD 谱图

Fig.1.4 TEM image and XRD patterns of CMK-3

同沸石模板制备的多孔炭相比, 介孔合成的多孔炭材料一般具有较大的孔径。在大分子如染料、维生素、糊精的吸附上更具优势。但由于在介孔分子筛的合成中一般使用阳离子表面活性剂作模板, 造成介孔炭制备成本很高, 并且有可能造成对环境的污染。

1.2.3 无机无序孔结构模板

无序孔结构模板材料主要为中孔硅和粘土两类。Fuertes 等^[22]用中孔硅(无序)作为模板, 研究了孔径分布较为均一中孔炭的制备。从 XRD 和 TEM 观测到该中孔炭的结构

有序性很低。Fuertes 认为当中孔硅的孔隙被前驱体全部充满时,可以得到孔径分布狭窄的中孔炭,孔径 3nm;当适度填充时($\phi \sim 0.5-0.6\text{gC/gSi}$),制备的中孔炭显示出了两种孔径,一部分是由硅孔壁形成的 3nm 的孔,另一部分是由未被填充的硅孔合并形成的,孔径达 20nm;填充程度比较低时($\phi < 0.3\text{gC/gSi}$),形成互不相连有两种孔径的碎片。Fuertes 用中孔硅模板制备的多孔炭比表多在 $1300-2020\text{ m}^2/\text{g}$ 之间。为了降低制备成本, Fuertes 等^[23]还使用了硅凝胶来代替中孔硅。所制备的中孔炭和中孔硅制备的多孔炭结构和性能上有很大的相似性。

一些研究也对天然粘土制备多孔炭进行了考察。Moggridge^[5]等使用怀俄明斑脱土, Bessel^[2]等使用蒙脱土(K10)制备了多孔炭材料。斑脱土模板的孔径为 0.98nm, K10 模板的孔径是 0.96nm。从两种粘土制备的多孔炭来看,比表面积同沸石、介孔分子筛和中孔硅制备的多孔炭相比,比表面积相对较低。Bessel 使用乙酸乙烯酯为前驱体制备的 K10Cva 多孔炭比表面积 $690\text{m}^2/\text{g}$, Moggridge 用斑脱土作模板合成的 CTC 多孔炭比表面积 $446\text{ m}^2/\text{g}$ 。使用层状孔泛函理论计算的孔径表明 CTC 炭有两种孔径, 0.54nm 和 1.27nm。同无模板合成的炭相似, PXR D 衍射、SEM 和 TEM 照片显示天然粘土制备的炭结构有序性很低或者基本上没有结构有序性。

天然粘土材料作为模板具有成本低优点,但其制备的多孔炭比表较低并且结构无序,限制了其发展空间。中孔硅作为另一种结构无序模板,它的合成过程中所使用非离子表面活性剂对环境的污染要比阳离子表面活性剂小的多,在对孔道结构要求不严的情况下,其所制备的多孔炭孔径分布较为均一、比表较高能够满足一些工业领域的需求。

1.3 介孔分子筛 MCM-48 的合成机理

1.3.1 介孔分子筛 MCM-48 的研究进展

中孔分子筛是一类孔径在 1.3~3.0 nm 之间,具有规则孔道结构的无机多孔材料。由于其结构和性能介于无定形无机多孔材料和具有晶体结构的无机多孔材料之间,因而现已成为材料研究的热门课题之一^[24]。而其中的 MCM-48 是 Mobil 公司 1992 合成的全硅中孔分子筛^[25]。它含有两条相互独立的三维孔道系统,这两条孔道相互连通且镜面对称^[26],这使 MCM-48 堵孔情况大大减少,更利于物料传输,因而在大分子吸附、分离及催化应用上优于一维六方直孔道的 MCM-41。由于使用单一阳离子表面活性剂 $\text{C}_n\text{TMAX}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}, \text{X}=\text{Br}^-, \text{Cl}^-)$ 合成 MCM-48 条件苛刻,人们尝试利用其他路线来合成 MCM-48。1996 年 Stuck 等人^[27]以两种二价阳离子表面活性剂

$C_{16-12-16}(C_{16}H_{33}N(CH_3)_2(CH_2)_{12}N(CH_3)_2C_{16}H_{33})$ 和 $C_{16-3-1}(C_{16}H_{33}N(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_3)$ 为混合模板剂成功地合成了 MCM-48。但以上两种二价阳离子表面活性剂远未投入商业化。随后,陈逢喜等人^[28]利用阳离子表面活性剂 CTAB($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$)和阴离子表面活性剂 SL($C_{12}H_{25}COONa$)为混合模板在较低表面活性剂/SiO₂(0.168:1)条件下也合成了 MCM-48。以此方法合成出的 MCM-48 平均孔径较大,骨架壁较薄。鉴于使用单一中性表面活性剂可以合成骨架交联度高,水热稳定性好的中孔材料,颜学武等人^[29]以 TEOS 为硅源,在中性胺 DDA($C_{12}H_{25}NH_2$)与 CTAB 混合体系中合成水热稳定性较高的介孔分子筛 MCM-48。但是该合成路线成本较高且中性胺对环境有污染。而非离子表面活性剂 OP-10 ($CH_3(CH_2)_7C_6H_4-(CH_2CH_2O)_{10}H$)属一种可生物降解的中性表面活性剂,它不仅比 DDA 更溶于水,而且其憎水基体积及极性头更大,很适合做合成分子筛的结构导向剂(SDA)。赵伟等人^[30]使用 OP-10 和 CTAB 作为混合模板剂,以工业水玻璃做硅源,在低表面活性剂/SiO₂(0.144:1)下,合成了水热稳定性较高的 MCM-48。吴等人^[31,32]也采用 OP-10 和 CTAB 作为混合模板剂,使用 TEOS 为硅源,在总表面活性剂/硅比值约为 0.15、低的表面活性剂浓度约为 4.6%和较大的 OP/CTAB 比(0.1~0.25)范围内,合成了 MCM-48 分子筛。

1.3.2 介孔分子筛 MCM-48 的合成机理

自M41 S系列分子筛报道起,人们就在思考介孔分子筛的形成机理。由于反应体系复杂,变数甚多,目前此机理仍处于探索之中。

Mobil的研究人员首先提出了液晶模板机理^[25,33](Liquid-Crystal Template)。他们认为,在溶液中表面活性剂(如十六烷基三甲基氯化铵($C_{16}TMACl$))形成胶束,胶束聚结成液晶相,充当模板,无机物种(如硅酸根离子)聚集于胶束界面,无机物种的聚合反应织成孔壁结构,除去有机模板剂就得到介孔分子筛。对于介孔结构的形成,起决定作用的是表面活性剂形成的胶束液晶相。他们提出两种途径:一是在硅酸盐加入之前液晶相已经形成完好;另一种是硅酸盐的加入引起表面活性剂胶束的有序排列。

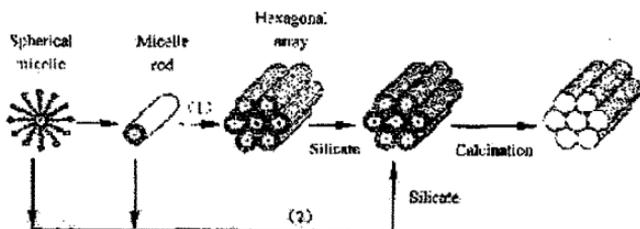


图 1.5 液晶模板合成机理

Fig.1.5 LCT mechanism:(1) liquid crystal phase initiated and (2) silicate initiated

随着研究的进一步深入,发现模板剂浓度很低(1%)时也能合成介孔分子筛。常温下, $C_{16}TMACl$ 的浓度要超过40%才能形成液晶相,而模板剂浓度很低时溶液中只存在胶束,液晶模板机理显得不合理而受到人们的质疑。Monnier等^[34,35]进而提出协同作用机理。他们认为,表面活性剂-硅酸根介孔结构的形成关键在于三个方面的作用:(1)硅物种聚合体与表面活性剂胶束的多齿配位;(2)硅物种在表面活性剂胶束表面的优先聚合;(3)界面处的电荷密度匹配。在表面活性剂阳离子和硅酸根阴离子之间的库仑力,特别是多聚硅酸根离子与表面活性剂阳离子头产生很强的相互作用,导致硅物种与表面活性剂胶束的强烈的相互结合。随着硅物种的不断聚集并进一步聚合,引起一定结构的中间相从溶液中沉积出来,继而结合形成中孔结构(见图1.6)。

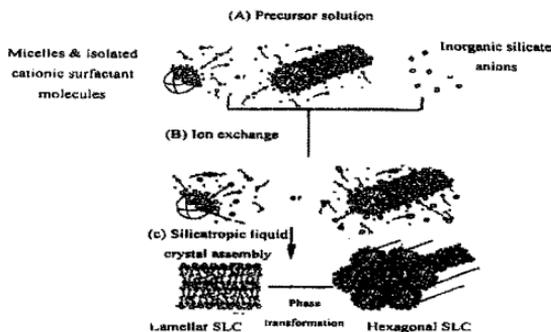


图 1.6 协同作用机理

Fig.1.6 Cooperative templating mechanism

协同作用机理能解释较多的实验事实,但它对模板剂构型及其它合成条件与所形成的介孔结构的关系缺乏定量描述。Huo等^[26]又提出,所形成分子筛的结构与溶液中表面活性剂的堆积参数 g 有关(见表1.3), $g=V/a_0l$,其中 V 为复合分子总体积(包括表面活性剂分子链和链间共溶的有机分子), a_0 为胶束界面头基的有效面积, l 为表面活性剂分子链的动力学长度。当 $g=1/3$ 时,得到立方相结构(Pm3n);当 $g=1/2$ 时形成六方相结构(P6m);当 $1/2 < g < 2/3$ 时,生成立方相结构(Ia3d);而 $g=1$ 时形成层状结构。

表1.3 表面活性剂堆积参数对介孔相的影响

Table 1.3 Phase transition as a function of local effective surfactant packing parameter

g	Mesophase
1/3	Cubic(Pm3n)
1/2	Hexagonal(p6m)
1/2-2/3	Cubic(Ia3d)
1	Lamellar

1.3.3 表面活性剂与无机物种间的作用力

对于介孔分子筛的形成,表面活性剂与无机物种之间的作用是一个非常重要的因素。正是表面活性剂与无机物种之间的作用促使形成有序介孔结构。这些作用力包括静电作用、氢键、配位键等。静电作用当用离子型表面活性剂作模板剂时,表面活性剂与无机物种之间主要通过库仑力相互作用。Huo等^[36]提出了四种作用方式(见图1.7):

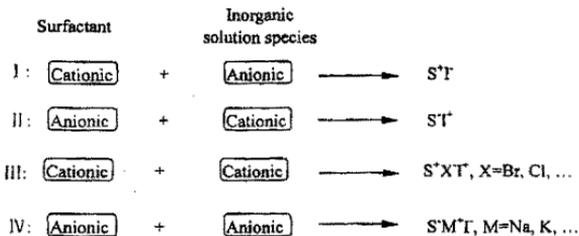


图1.7 表面活性剂与无机物种之间的静电作用方式

Fig. 1.7 The electrostatic interaction between surfactant and inorganic species

方式I是指阳离子表面活性剂与阴离子无机物种相互作用形成介孔相。Mobil公司的研究者们报道的M41S系列分子筛的合成就属于这种方式。在碱性溶液中,硅酸根阴离子与表面活性剂阳离子通过静电作用而结合,形成介孔中间相结构。

方式II是发生在阴离子表面活性剂与阳离子无机物种之间。Huo等^[37]以阴离子表面活性剂如十六烷基磺酸导引阳离子金属氧化物种的聚合,形成介孔氧化物。

方式III、IV则是表面活性剂与无机物种具有相同电荷,通过带相反电荷的离子进行平衡,从而实现表面活性剂与无机物种之间的结合。

氢键对于非离子型表面活性剂作模板剂时,模板剂与无机物种之间可通过氢键($S^{0}T^{0}$)发生作用(见图1.8)。与库仑力相比,氢键的作用力较弱,所形成的介孔分子筛有序性较低,模板剂也容易去除,用溶剂抽提就可以使它去掉;而孔壁往往较厚,稳定性也较高。

用中性胺作模板剂,正硅酸乙酯为硅源,合成具有六方结构的HMS介孔分子^[37],其表面活性剂的氨基与硅物种之间主要通过氢键相互作用。以聚氧乙烯基醚为模板剂合成MSU类分子筛时^[38],硅羟基与表面活性剂的氧产生氢键,而促使表面活性剂与硅物种结合形成介孔中间相。酸性条件下,以嵌段共聚物为模板剂合成SBA系列分子筛^[39]时,表面活性剂与硅物种之间也是通过氢键相互作用。可见氢键也是形成介孔结构时无机物种与表面活性剂之间的一种重要作用方式。

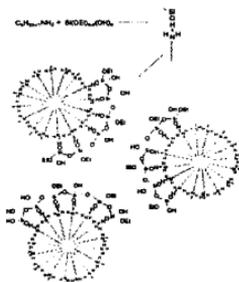


图1.8 中性模板剂与无机物种之间的氢键作用

Fig.1.8 H-bonding between neutral template and inorganic species

配位键表面活性剂与无机物种之间还可通过配位键相互作用。Antonelli^[40]将十二胺加入 $Nb(OEt)_5$,经过水解一缩聚合成了具有介孔结构的铌化合物。产品的XRD图谱在 $d=3.2\text{nm}$ 处有较宽的单峰,BET比表面积 $713\text{m}^2/\text{g}$,孔径(H-K)2.3nm。其介孔结构可稳定到 400°C 。在形成介孔相时,表面活性剂的氨基与Nb之间通过配位键相结合(见图1-5),

Nb与N之间的化学键通过N-NMR得到证实。Antonelli等^[41]用相似的方法制备了担氧化物介孔分子筛(Ta-TMSi)，模板剂为C₁₂-C₁₈的胺时，孔径为2-4nm，比表面积500m²/g以上。热稳定性达到500℃，水热稳定至450℃。

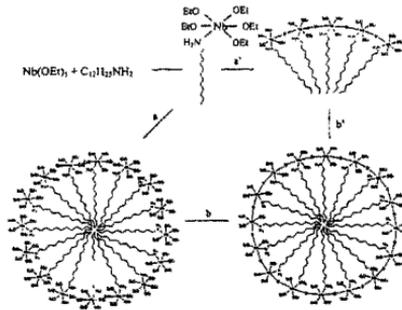


图1.9 介孔氧化铌的形成

Fig.1.9 Possible pathways for the synthesis of mesostructured niobium oxide

1.4 多孔材料的表征

多孔形固体能够吸收相当大体积的可凝聚气体。被固体样品吸收的气体除正比于样品量外，也取决于温度 T、蒸气压力 P、以及气体和固体的本质。多孔材料一般采用 N₂ 吸附-脱附等温线，应用各种吸附理论，对比表面积和孔径等进行表征。

1.4.1 BET 多分子层吸附模型及吸附等温线

1938年B Brunauer、Emmett、Teller将Langmuir单分子层吸附理论加以发展和推广，提出了多分子层吸附模型，并推导出相应的吸附等温式。

BET多分子层吸附模型保留了Langmuir模型中吸附热与表面覆盖度无关，即吸附热是一常数的假设，并补充了以下三条假设：1)吸附可以是多分子层的。2)第一层的吸附热与以后各层的不同，第二层以上各层的吸附热为相同值，为吸附质的液化热。3)吸附质的吸附与脱附只发生在直接暴露在气相的表面上。

当吸附达到平衡以后，气体的吸附量(V_a)，等于各层吸附量的总和，可以证明在等温下有如下关系：

$$V_0 = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (1.1)$$

其中, P_0 是气体的饱和蒸气压, C 是常数, 简单的表达为

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_2}{RT} \quad (1.2)$$

等式也可写成线性形式,

$$\frac{P}{V_0(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1.3)$$

式 1.1 和 1.3 为 BET 的二常数公式。根据式 1.3, 以 $P/[V_0(P_0 - P)]$ 和 P/P_0 作图可得直线, 由其斜率 $(C - 1)/V_m C$ 和截距 $1/V_m C$ 可求得二常数 V_m 和 C 。

比表面积 S 即可求得,

$$S = \frac{V_m}{22400} N_A \sigma \quad (1.4)$$

式中的 σ , 可由下式求得:

$$\sigma = (4)(0.866) \left[\frac{M}{4(N_A \rho)^{1/2}} \right] \quad (1.5)$$

当 $C \gg 1$ 时, 且 P/P_0 不大时, BET 公式可以转化成 Langmuir 方程, 即

$$V = V_m C \frac{P/P_0}{[1 + C(P/P_0)]} \quad (1.6)$$

1.4.2 D-R 方程

复杂微孔材料的微孔分布的表征在实际应用上是十分重要的, 目前理论上的研究比较困难, 直到现在仍没有一个十分完善的理论方法能简便可靠地从吸附数据来表征微孔分布。国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)1972年把孔分为大孔、中孔和微孔。大孔主要用压汞法(也适用部分中孔)、中孔和微孔采用吸附法, 进行孔结构的计算。中孔主要是基于毛细凝聚 Kelvin 方程, 并且已发展了多种模型。对于小于 2nm 的微孔结构信息, 在催化研究中十分重要, 日益受到研究者的重视, 第三次国际孔结构测试会上重点讨论了吸附法微孔结构分析。微孔分布计算方法主要是 MP 法和 D-R 法。MP 法是 t 法的改进, 基于微孔填充机理, 其理论基础是对 $V \sim t$ 曲线分析。MP 法计算手续繁琐, 尤其在作 $V \sim t$ 曲线的切线时, 人为误差大。

D-R法的理论基础是体积填充理论(TVFM-Theory of Volume filling of micropores),是杜比宁(Dubinin)和拉杜什凯维奇(Radushkevich)70年代后期发展起来的微孔计算方法^[42-44]。在活性炭、分子筛等微孔物质结构方面取得了较好的结果,与小角X衍射扫描测试具有一致性。

多孔材料的微孔与吸附质分子相近时,可将微孔吸附理解为固体吸附场对吸附质的作用。其特点是吸附空间的体积填充,把体积填充极限量视为最大吸附量 V_0 , 即相应的微孔体积填充度 θ 可表示为: $\theta = V/V_0$, θ 是微分摩尔吸附功 A (吸附势), $A = RT\ln(P/P_0)$ 。Dubinin-Radushkevich 根据上述理论和高斯分布假设,导出了微孔充填方程,即 D-R 方程式:

$$V = V_0 \exp(-k(A/\beta)^2) \quad (1.7)$$

式中 β 为亲和系数。表示固体吸附剂对不同吸附质蒸气的 A 值之间的亲和关系。Dubinin 等人提出以苯的特征曲线为标准, β 反映了该种吸附质与苯相比时可吸附的大小。对于分子筛、硅铝酸盐、活性炭来说,苯的 β 为 1, 氮的 β 为 0.33。式中 k 是一个特性常数。式(1.7)又可写成充填量(吸附量)与相对压力之间函数式:

$$V = V_0 \exp(-B(T/\beta)^2 \log^2(P_0/P)) \quad (1.8)$$

$$\text{或者: } \ln V = \ln V_0 - B(T/\beta)^2 \log^2(P_0/P) \quad (1.9)$$

式中 B 表征不同催化材料的孔性质,称为结构常数。与方程(1.6)比较可得

$$B = (2.303R)^2 k$$

由式(1.9)可见,以 $\ln V$ 和 $\log^2(P/P_0)$ 做图可得一直线,其截距为 $\ln V_0$, 斜率等于 $-B(T/\beta)^2$, 可求得 B 。

Dubinin 又将 D-R 方程扩展为通用的 D-A 方程:

$$V = V_0 \exp(-(A/E)^n) \quad (1.10)$$

式中 E 为特征吸附能, n 为无因次参数,由 de Boer-Custer 方程:

$$\varepsilon = k_s / r^3 \quad (1.11)$$

$$\text{或更精确的表达式: } A = \varepsilon = k_s / r^s \quad (1.12)$$

则式(1.10)可写成:

$$V = V_0 \exp[-(k_s / Er^s)^n] = V_0 \exp[-(k_s / E)^n r^{-sn}]$$

式中 k_s 为吸附力常数, 圆柱形孔 $k_s = 1.06\pi NC$, 其中 N 为 1cm^3 中吸附剂的原子数, C 为 Kirkwood-Mullex 方程常数。对苯-活性炭体系圆柱形孔 $k_s = 5.297\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^3$; 对于 N_2 -分子筛、 N_2 -硅铝酸盐及活性炭来说 $k_s = 0.259\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^3$ 。

通过一系列推导, 对于圆柱形孔活性炭用氮气作吸附质的情况下, 得到如下计算公式:

$$E = 2.303 \cdot \beta(1/B)^{1/2} \quad (1.13)$$

$$(\beta = 0.33, R = 8.314\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$S_{\text{micro}} = 2 \times 0.927V_0(E/k_s)^{1/3} \quad (1.14)$$

$$(k_s = 0.259\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^3)$$

$$\frac{dV}{dr} = 6V_0(k_s/E)2r^{-7} \quad (1.15)$$

$$\bar{r}_{Vm} = (2(k_s/E)^2 / 2.33)^{1/6} \quad (1.16)$$

$$\bar{r}_{Sm} = (2(k_s/E)_2 / 2.67)^{1/6} \quad (1.17)$$

$$r_m = (k_s/E)^{1/3} \quad (1.18)$$

1.4.3 BJH 法确定介孔的孔分布

介孔材料孔结构的研究与IV型等温线的解释有紧密的联系, 通常将产生IV型等温线的孔径范围分类为介孔(2nm~50nm)。Zsigmondy 为了解释这类等温线, 提出毛细凝聚理论。Zsigmondy 的模型假定, 沿等温线的起始部分, 吸附只限于在壁上形成薄层, 直到D点(滞后环的开始点)在最细的孔中开始毛细凝聚。随着压力逐渐增加, 越来越宽的孔被填充, 知道达到饱和压力整个系统被凝聚物充满。VI型等温线的特点是具有滞后环, 在任何一个相对压力下, 沿脱附分支的吸附量总是大于沿吸附分支的吸附量。

1.4.3.1 Kelvin 方程

Kelvin 方程是各种由IV型等温线计算孔径分布的基础。

$$\ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos\theta}{RT r_m}\right) \quad (1.19)$$

式中 P^* 为临界的凝聚压力, γ 是液体的表面张力, v 是凝聚后(液态)吸附质的摩尔体积, θ 为液态与固态表面之间的接触角(氮气作为吸附质时, 认为 $\theta = 0$ 即 $\cos\theta = 1$), r_m 为液体弯月面的平均曲率半径。由 Kelvin 方程可见, 在凹形弯月面上的蒸气压必定小于饱和蒸气压 P_0 。因此, 只要弯月面呈凹形(即接触角 $\theta < 90^\circ$), 在小于饱和蒸气吸附质时, 由孔径 r_m 决定在某个压力下, 气体将在孔中“毛细凝聚”为液体。

1.4.3.2 滞后与毛细凝聚的关系

在低于饱和蒸气压的任何一个压力下, 若无固体表面存在, 蒸气就不能形成液相; 因为固体表面起着(过程的)成核作用。在孔内, 吸附膜起着成核的作用, 当相对压力达到 Kelvin 方程所决定的数值时, 在此核心上就能发生凝聚作用。而其逆过程—蒸发, 就没有成核作用的问题。因为蒸发已经有液相, 一旦压力足够低, 从液相上面就自发的发生蒸发。因此蒸发和凝聚并没有严格的相互可逆, 就产生了滞后作用。

应用 Kelvin 方程由 IV 型等温线计算孔径分布时, 要选取等温线的滞后迴线区, 可是对于一个吸附量存在两个相对压力值, 纯热力学方法不能计算两个表观平衡位置, 为此要参照一些简单的理想化孔模型来考虑。例如, 圆柱形, 平行板缝隙形, 形, 相互接触的球与球间的孔隙。为了简化 Kelvin 方程, 设 $\gamma v_L / RT = K$, 应用方程的指数形式:

$$P/P_0 = \exp(-2K/r_m) \quad (1.20)$$

这里我们讨论两种圆柱体。首先考虑一端闭合, 即 B 端闭合的圆柱体, 在 B 端开始毛细凝聚形成半球形弯月面, r_1 和 r_2 相等并因此等于 r_m , r_m 本身又等于孔心半径 r_k 。因此, 在相对压力

$$(P/P_0)_f = \exp(-2K/r_k) \quad (1.21)$$

时发生毛细凝聚, 并充满整个空间。在 A 端半月形弯月面处开始蒸发, 在同一压力下 $(P/P_0)_f$ 下蒸发是连续的, 所以没有滞后现象。

如果圆柱体是两端敞开的, 情况就不相同。因为发生凝聚作用时是圆柱体壁上的吸附膜起成核作用, 此时, 弯月面为圆柱形, 因此 $r_1 = r_k$, $r_2 = \infty$, 由方程

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{2}{r_m} \quad (1.22)$$

则有平均曲率半径 $r_m = 2r_k$, 在相对压力

$$(P/P_0)_{ads} = \exp(-2K/r_m) = \exp(-K/r_k)$$

下发生凝聚并将孔完全充满(此过程是自发进行的, 因为随着凝聚过程的进行, 孔心半径相应地减小, 平衡压力下降到越来越低于实际压力)。在完全充满的孔中, 从每一端的圆柱弯月面都可以蒸发, 在相对压力为

$$(P/P_0)_{des} = \exp(-2K/r_m) = \exp(-2K/r_k) \quad (1.23)$$

时, 孔心本身也被蒸发空了。正如首先提出此模型的 Cohan 曾指出的那样, 凝聚和蒸发是在不同的相对压力下发生的, 因此有滞后现象。若选择滞后回线的脱附分支由标准 Kelvin 方程计算一定吸附量下的 r_m 值, 将等于孔心半径。但是, 若选择的是滞后回线的吸附支, 那么 r_m 值将等于孔心半径的二倍。

1.4.3.3 BJH 方法

Barret、Joyner 和 Halenda^[45]提出一种应用 Kelvin 等式计算介孔材料中孔分布的方法, 称为 BJH 方法。他们的方法是假定一个在已经充满吸附质的孔中, 随着压力的下降吸附质逐渐清空的过程。这种方法可以应用于等温线的吸附分支吸附量下降的方向和脱附分支, 但是无论哪一种情况都必须强制性的认为全部的孔都是充满的。

为了简单起见, 假定等温线是相对压力下降的一系列过程, 例如: 0.95, 0.90, 0.85, 0.80 等等。在每一个过程中, 已吸附的吸附质的解吸(从标准状态下气态体积转换到液态体积)代表孔内孔容变化的过程。然后, 还需要考虑孔道的形状, 如果孔道是圆柱形的直孔道, 将 r_n 和 r_m 时的吸附量(孔容)代入圆柱体的体积公式($V = \pi r^2 L$)即可得到整个孔道的长度, 然后由此计算孔道的表面积($area = 2\pi rL$)。

1.5 本文的研究背景和主要研究内容

NaY 沸石和 MCM-48 分子筛的孔径在纳米尺度, 比表面积高, 孔道排列有序, 热稳定性高, 除了可以用在催化、吸附分离等领域, 还可以作为无机模板用在新型炭材料

的合成方面。NaY 沸石分子筛的合成工艺已经十分成熟。MCM-48 介孔分子筛由于合成相区较窄，条件要求较高，合成困难，限制了它更加广泛的应用。

用分子筛作模板合成的多孔炭材料具有高比表面积，孔径分布均一，孔道规则等优势，已引起了人们的极大兴趣，并且在某些领域进行了应用研究。如 Hyeon 等^[46]对自制的 SNU-1 多孔炭与双电层电容器中广泛采用的 MSC-25 活性炭进行比较，发现 SNU-1 有着更为理想的电容器性能。Ryoo 等^[47]用有序的炭分子筛负载金属 Pt，有极佳的分散性。Kim 等^[48]用 CMK-3 模板反相合成中孔硅和 Zhou 等^[49]将 CMK-3 用在锂电存储方面也都显示了良好的应用前景。使用中孔炭材料作模板还为氧化铝，氧化钛和氧化锆等中孔无机材料的合成提供了可能。随着世界范围内的石油紧缺，人们正在进行研究中低压吸附存储天然气(ANG)技术^[50-55]，以便能够更好的利用天然气这一绿色能源。实现 ANG 技术的关键是制备出符合天然气吸附存储的炭质多孔材料。Goetz 等^[56, 57]通过研究指出，当高比表面积多孔炭的孔径在 1.5~2.5nm 之间时非常适合用来存储天然气。Myers 等^[58]通过模拟计算得出 1.12nm 的孔径为天然气吸附的最佳孔径。Kyotani 等^[4]合成的 PFA-P7-H 多孔炭和 Zhao 等^[6]合成的 C1100-2 多孔炭则具有这方面的结构特点。

本论文使用了水热合成法合成了 MCM-48 介孔分子筛和 NaY 沸石分子筛。同时考察两种分子筛的合成中的影响因素，找出了 MCM-48 介孔分子筛和 NaY 沸石分子筛的最佳合成条件，为分子筛模板炭的制备奠定工作基础。

以 MCM-48 介孔分子筛和 NaY 沸石作为模板，使用乙酰丙酮、柠檬酸和糠醇等有机前驱体合成多孔炭材料。通过 XRD、SEM 和 N₂ 吸附等温线等表征手段，检测炭化温度、有机前驱体等相关条件对模板炭合成的影响。同时常温下，用所制备的模板炭对 CO₂ 和 CH₄ 进行吸附测试。

2 MCM-48 和 NaY 分子筛的合成

2.1 引言

1992 年美国 Mobil 公司首次推出 M41S 系列中孔分子筛。这类材料在催化、分离等方面得到较广泛的应用。其中 MCM-48 由于具有~2.6nm 的均一孔径、三维螺旋面孔道结构(gyroid, 满足最小表面 D 和 P)、良好的长程周期性和稳定的骨架等特征而一直受到人们的关注。MCM-48 介孔分子筛的两条相互独立的三维孔道系统, 相互联通且镜面对称。使得 MCM-48 堵孔情况大大减少, 更利于物料传输, 因而在大分子吸附、分离及催化应用上优于一维六方直孔道的 MCM-41。

MCM-48 介孔分子筛合成的影响因素很多。如果使用单一阳离子表面活性剂 $C_nTMAX(C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X, X=Cl^-, Br^-)$ 为模板剂来合成 MCM-48, 条件苛刻且模板剂用量大, 因此人们一直尝试改进合成路线以节约合成成本和拓宽合成条件。其中聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)双表面活性剂为共模板合成 MCM-48 分子筛法有效的解决了这两个问题。

沸石是一种水合的多孔晶体硅铝酸盐, 因具有筛分分子的性质, 故又称分子筛。其化学通式为:



式中 M(I)、M(II)分别表示一价或二价的金属(通常为钠、钾、钙、锶、钡等), n 为沸石的硅铝比, 一般 $n=2\sim 10$ (含烷基铵离子的沸石硅铝比可达 20)。m 为水合分子数一般 0~9。分子筛的晶格骨架主要由硅铝部分所决定, 对于不同的硅铝比例, 不同的制备条件和方法, 骨架结构也不同。分子筛中有空的有高度规则性的笼状结构, 通向这笼状多面体, 有各种大小均一的孔道, 从而组成了四通八达的微晶体。

硅铝沸石的水热合成包括一些基本步骤, 通过这些基本步骤, 硅和铝物种的混合物、金属离子、有机分子和水由一种碱性的过饱和溶液转化为一种晶体硅铝酸盐。硅源一般采用硅溶胶、水玻璃、白炭黑、原硅酸酯。铝可采用水铝石、氢氧化铝铝酸盐和金属铝粉。有机物分子或离子可作为溶剂或结构导向剂。根据沸石合成中发生的化学现象, 此过程可以划分为三个基本步骤: 获得过饱和溶液、晶核的生成、晶体的生长。

2.2 介孔分子筛 (MCM-48)的合成

立方相介孔材料 MCM-48 由于合成困难而被研究的较少,用单一的直链表面活性剂在室温下不能合成 MCM-48,只有用特殊结构的 Gemini 才能得到立方相产物。聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)双表面活性剂为共模板法中的 OP-10 的加入可以使区域有效堆积常数 g 值增加,在 CTA^+ 低浓度仍能达到合成立方相 MCM-48 所需的 g 值($1/2 < g < 2/3$)。我们从晶化温度、碱度、两种模板剂摩尔比和晶化时间等方面系统考察 MCM-48 介孔分子筛合成条件及影响因素。

2.2.1 试验部分

2.2.1.1 试验所用的主要试剂和原料

正硅酸乙酯: 分析纯,天津大茂化学试剂厂

十六烷基三甲基溴化铵: 分析纯,天津大茂化学试剂厂

聚乙二醇辛基苯基醚: 化学纯,中国医药集团上海化学试剂有限公司

氢氧化钠: 分析纯,含量96%以上,沈阳试剂三厂

去离子水: 大连理工大学化工学院自制

2.2.1.2 介孔分子筛 (MCM-48)的合成方法

本工作利用水热法合成 MCM-48 分子筛时,按照一定的比例,称取适量 NaOH,溶于去离子水中,然后加入 CTAB 和 OP-10 并维持体系于 35℃ 下恒温搅拌一段时间使其溶解,缓慢加入 TEOS,继续搅拌 0.5h。移入聚四氟乙烯衬垫的反应釜中,100℃~110℃ 烘箱中晶化后,过滤,用热水洗涤后在 80℃ 下干燥 12h 得到合成的样品。将样品置于马弗炉中,升温速度 5℃/min,在 550℃ 下焙烧 6h,去除模板剂。

2.2.1.3 介孔分子筛的表征方法

1) X射线衍射(XRD)

在日本理学D/max 2000 X射线衍射仪上进行,Cu靶K α 线($\lambda = 1.54178$),石墨单色器,在管压40KV、管电流100mA下扫描,扫描范围:1~10°,测试条件为室温。

2)扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜表征可获得分子筛晶粒尺寸和形状等信息。SEM照片在KYKY-2800B SEM仪器上观测拍摄得到。样品在测试前,经喷金处理。

3)透射电子显微镜(TEM)

在 Philips Tecnai 20 透射电镜上观测样品的形态，加速电压 200KV。首先把少量样品放入称量瓶内，乙醇作分散剂，超声波振荡 20min 后，用洁净的滴管取一滴在铜网上，干燥后进行观察。

4) 高分辨电镜(HRTEM)

高分辨在 Philips Tecnai F30 上进行，操作电压 300KV。

5) 比表面积和孔的测定

用美国 ASAP2400 自动物理吸附仪测定在 -196°C 下样品的 N_2 吸附-脱附等温线，一般由 BET 方程计算样品的比表面积，基于 Kelvin 方程，用 BJH 方法计算孔径分布曲线。测试前样品在 150°C 预先脱气。

2.2.2 结果和讨论

2.2.2.1 模板剂用量的影响

表 2.1 MCM-48 的合成条件

Table 2.1 The condition of synthesis MCM-48

Sample	CTAB/TEOS	OP-10/TEOS	Temp($^{\circ}\text{C}$)	Hour(h)	NaOH
A	0.139	0.0348	110	72	0.48
B	0.139	0.0278	100	72	0.48
C	0.139	0.0139	100	72	0.48
D	0.139	0.0348	100	72	0.48
E	0.139	0.04	100	72	0.48
a	0.14	0.04	100	48	0.564
b	0.12	0.02	100	48	0.564
c	0.12	0.035	100	48	0.564
d	0.14	0.04	100	72	0.564
e	0.14	0.04	100	48	0.6
f	0.12	0.04	100	48	0.564
g	0.14	0.04	100	60	0.564

改变模板剂用量, 分别在CTAB/TEOS为0.12~0.14, OP-10/TEOS为0.0139~0.04范围内, 如表2.1所示, 采用水热法合成MCM-48介孔分子筛。用XRD对分子筛的物像进行了表征。其中样品A和a的XRD谱图(见图2.1)与文献报道的MCM-48介孔分子筛的XRD谱图大体一致, (211)衍射峰很强, (220)峰明显, 2θ 在 $4-5^\circ$ 的峰清晰。

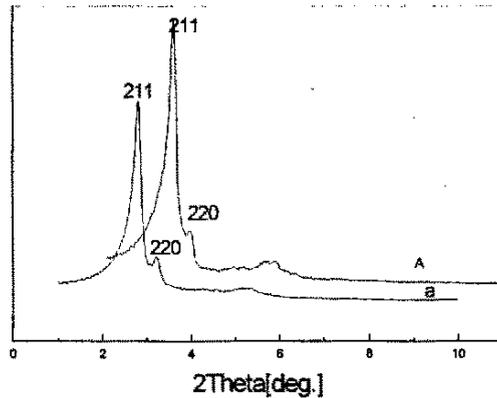


图2.1 样品A和a的XRD谱图

Fig.2.1 XRD patterns of the sample A and a

液晶模板机理认为, M41S系列介孔分子筛形成过程, 表面活性剂形成液晶充当模板, 硅酸根在液晶相间聚合形成分子筛骨架结构。CTAB/Si小于1时主要生成MCM-41(六方相), CTAB/Si大于1时才能生成立方相的MCM-48。在本工作低CTAB浓度合成条件下, 显然不能产生形成MCM-48的起模板作用的液晶相。混合非离子-阳离子表面活性剂在CTAB/Si为0.139条件下合成出立方相的MCM-48可以用区域有效表面活性剂堆积参数 $g = V/a_0l$ 来解释。一方面OP-10的极性端是聚合物, 体积大, 当其以氢键与CTA⁺阳离子形成的胶束结合时, 会使此胶束极性头表面曲率降低, a_0 (有效亲水基面积)值变小; 另一方面由于OP-10是以氢键与胶束的极性头结合因而其作用力弱于阴阳离子间的库仑力, 同时其憎水基上的苯环带有 π 电子, 与直链烷烃相比有很强的色散作用。所以, 当OP-10与胶束结合时其憎水的烃链既没有强的静电作用的束缚又能通过强的van der Waals力与胶束憎水的烷基链作用。因此, OP-10就有可能部分进入胶束之间的空隙位而不是像混合阴-阳离子模板剂及混合中性-阳离子模板剂那样仅仅停留在栅栏层(两相界面区)。从而导致整个胶体的憎水基总体积 V_0 增加, 相应地, 单个CTA⁺胶束的憎水基

体积(\bar{v}_i)值也上升。即 $V_{\text{总}} = \sum_{M=1}^m V_{\text{OP-10}} + \sum_{N=1}^n V_{\text{CTAB}}$; $\bar{v}_i = \frac{V_{\text{总}}}{n}$ 。这样, 两方面的原因均使区域有效堆积常数 g 值增加, 因而在低CTA+浓度下仍能达到合成立方相MCM-48所需的 g 值($1/2 < g < 2/3$)。虽然随着温度升高, OP-10形成氢键的能力会减小, 但由于阳离子表面活性剂的存在使其浊点升高, 它仍具有一定的两亲特性。所以在晶化时($t=100\sim 110^\circ\text{C}$), 胶体是以库仑力为主, 氢键及 van der Waals 力为辅进行自组装的。

图2.2为固定非离子表面活性剂OP-10(0.04), 调整阳离子表面活性剂CTAB的用量, 将CTAB/TEOS的比率从0.14降为0.12样品的X射线衍射谱图。对比样品a与f的XRD谱图可以看到, 样品f显示了MCM-48介孔分子筛的几个特征衍射峰, 但与样品a比较, 211衍射峰强度较低, 220衍射峰不明显。

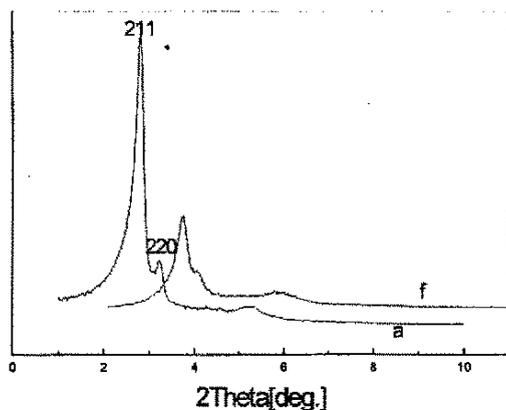


图2.2 CTAB用量的影响

Fig.2.2 Effects of CTAB /TEOS ratio on MCM-48

图2.3为固定阳离子表面活性剂CTAB(0.139), 调整非离子表面活性剂OP-10的用量, 所生成样品的X射线衍射谱图。OP-10为0.0139时样品C为六方相的MCM-41, 随着OP-10量的增加, 样品B(0.0278)、D(0.0348)向立方相的MCM-48转化。当OP-10量达到0.04时, 样品E的220衍射峰开始减弱。分子筛由立方相的MCM-48开始向层状的MCM-50转变。

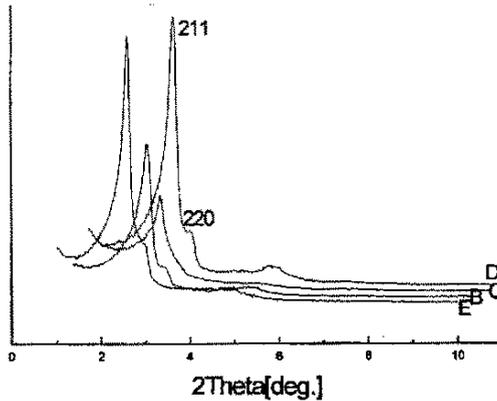


图2.3 OP-10用量的影响

Fig.2.3 Effects of OP-10 /TEOS ratio on MCM-48

2.2.2.2 晶化温度的影响

MCM-48的合成温度通常在95—140℃。温度过低容易形成MCM-41，温度过高，160℃形成层状结构，超过180℃则不能生成介孔分子筛而只能得到无定型产物。图2.4是相同组分的原料在不同晶化温度下晶化样品的X射线衍射谱图。与D(100℃)样品相比，A(110℃)样品的220衍射峰强度更高， 2θ 在4-5°的峰分辨清晰。

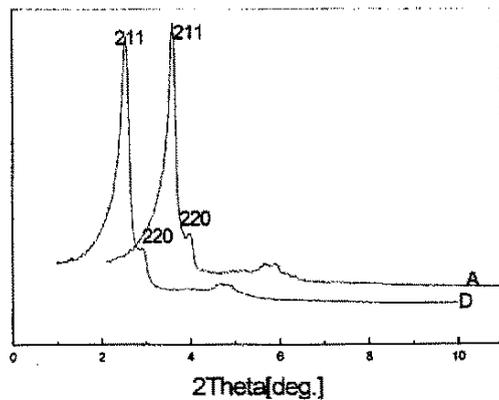


图2.4 晶化温度的影响

Fig.2.4 Effects of synthesis temperature on MCM-48

2.2.2.3 晶化时间的影响

图2.5为NaOH用量一定(0.564)，样品相态随晶化时间变化的趋势。在晶化时间为48h时，样品a为立方相的MCM-48。当晶化时间达到60h时，样品g的220衍射峰开始消失，致晶化时间为72h时，样品转化为层状的MCM-50。

硅酸根与表面活性剂胶束阳离子头相互作用，导致硅酸根的不断聚集并进一步聚合，引起一定结构的中间相从溶液中沉积出来，继而形成向各方延伸的中孔分子筛骨架结构。在晶化的过程中，存在着硅氧键的水解和硅羟基的缩合两种相反作用，晶化的前期由于未缩合的硅羟基较多，硅羟基之间的缩合反应速度大于硅氧键的水解，硅酸根不断缩合，随着晶化时间的延长，分子筛晶化越来越完全，孔道结构更加规整；晶化到一定程度后，缩合速度和水解速度会达到平衡。进一步延长时间，可能引起MCM-48分子筛向层状结构转变，导致其X射线衍射峰的变化。

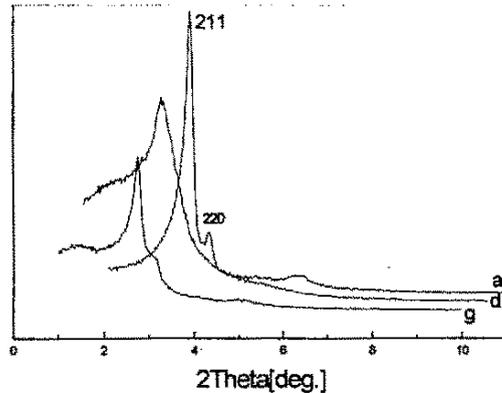


图2.5晶化时间的影响

Fig.2.5 Effects of synthesis time on MCM-48

2.2.2.4 NaOH 用量的影响

图 2.6 中 d 样品、E 样品除了 NaOH 用量不同外，其它条件相同。对比二者的 X 射线衍射谱图可以发现 E 样品具有 MCM-48 的形貌，220 衍射峰尚还可见，而 d 样品已完全转化为层状相。将 E 样品与 a 样品的比较，可以发现在 NaOH 的用量增大后，晶化时间缩短为 48h，合成了立方相的 MCM-48。与 a 样品比较，提高 NaOH 用量到 0.6 时，样品 e 在同样的晶化条件下转化为层状相。这表明适量地提高 NaOH 用量可以提高晶化速度，缩短晶化时间。当 NaOH 用量从 0.48 提高到 0.564 时，正硅酸乙酯水解的程度提高，溶液中的硅酸根离子数目增加，同时加快了硅氧键的水解和硅羟基的缩合两种相反

作用，提高了晶化速度。进一步增加 NaOH 用量，造成硅氧键的水解速度增加和硅羟基的缩合速度增加失衡，样品向层状结构转变，导致其 X 射线衍射峰的变化。

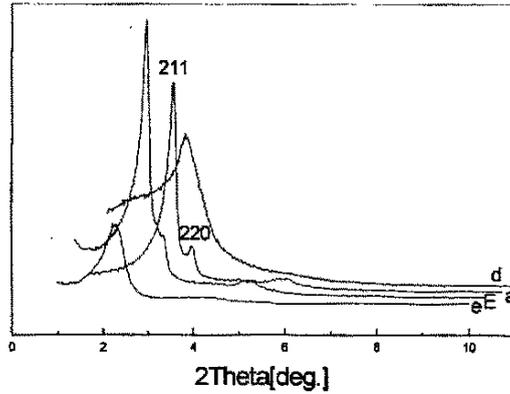


图2.6 NaOH用量的影响

Fig.2.6 Effects of NaOH/TEOS ratio on MCM-48

2.2.3 样品的形貌与结构性质



图2.7 水热法合成样品A的扫描电镜(SEM)照片

Fig.2.7 SEM image of sample A, hydrothermal synthesized

以扫描电镜和透射电镜查看了样品的形貌和孔结构。图2.7是水热合成的样品A的扫描电镜(SEM)照片。图片显示产品主要为球形颗粒，粒径 $0.6\sim 0.8\mu\text{m}$ 之间。电镜照片中无定形部分为没有焙烧干净的模板剂。

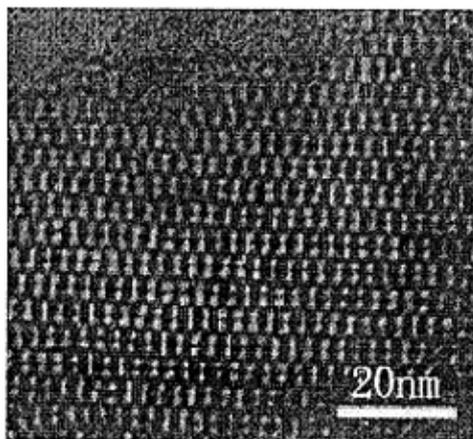


图2.8 水热法合成样品A的高分辨电镜照片(HRTEM)

Fig.2.8 HRTEM image of sample A, hydrothermal synthesized

图2.8是水热合成样品A的从311方向拍摄的高分辨透射电镜照片(HRTEM)。从照片可以看出, 所得分子筛结构规整, 孔径约为2.5nm左右。

表2.2 样品的结构参数

Table 2.2 the structure parameter of sample A, B and D

Sample	d_{211}/nm	a/nm
A	3.5	8.57
D	3.47	8.5
B	3.29	8.06

表2.2为一些样品的结构参数。表面活性剂用量相同, 晶化温度不同时, 晶胞参数 a 相差不大。晶化温度相同, 非离子表面活性剂用量增加, 晶胞参数 a 增大。这可以从以下几个方面得到解释: 其一是部分OP可能进入了胶束间的空隙位, 从而使相邻胶束间的距离增大; 另一方面, 由于OP的引入使体系中 CTA^+ 阳离子较少从而削弱了由于胶束表面正电性所产生的胶束间的排斥作用, 使每个胶束周围有较大的游离离子空间, 可供无机物种在模板上组装成孔壁较厚的MCM-48分子筛, 随着OP-10的用量的增加, 这种现象更为显著。

与单模板剂比较, 双模板剂合成的MCM-48骨架壁较厚^[30]。这可以从热力学方面得到解释。由于在合成中孔分子筛的体系中, 最终产物的结构从理论上讲应使体系的

*Gibbs*自由能降至最低。而体系的*Gibbs*自由能贡献主要来自四个方面，可表述为： $\Delta G = \Delta G_{inter} + \Delta G_{org} + \Delta G_{inorg} + \Delta G_{sol}$ ， ΔG_{inter} 、 ΔG_{inorg} 、 ΔG_{sol} 分别为界面能、无机物种相互作用的自由能和环境自由能，这三种自用能贡献相对较小。 ΔG_{org} 为有机烃链相互作用的自由能贡献，是最重要的自由能贡献。OP-10烃链带有苯环，使它能在溶液中极低的CTA⁺浓度下利用较强的van der Waals力将分散的CTA⁺离子形成有序排列，降低有机物种有机排列所需的自由能，从而使整个体系的G值降低，使反应向利于胶束自组装的方向进行。正是溶液中阳离子表面活性剂较少，使与之平衡所需的无机物种阴离子减少，这样无机物种的自身缩聚程度就会增加，从而使MCM-48的孔壁增厚。

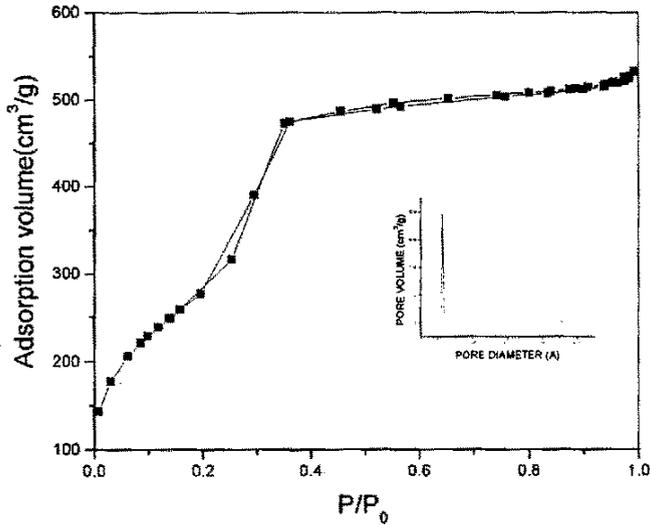


图2.9 样品A的N₂吸附-脱附等温线

Fig.2.9 N₂ adsorption-desorption isotherms of the sample A

用N₂吸附研究了MCM-48分子筛的织构性质。图2.9为样品A的N₂吸附-脱附等温线，属于IV类曲线。在低压阶段，主要是单分子层吸附。随着相对压力升高，发生多层吸附。吸附剂与吸附质之间的作用力越强，发生单层吸附的压力越低，单层吸附与多层吸附的发生常常重叠。当压力进一步升高， p/p_0 在0.22~0.38之间时，发生毛细管凝聚，N₂填满中孔，吸附体积急剧增加，吸附曲线出现突跃。根据Kelvin规则，孔径越大，发生毛细管吸附的压力越高。压力再度升高，N₂分子以单层或多层吸附到中孔外表面，此段曲线平缓，表明分子筛外表面积很小。因此，发生突跃的位置决定于孔径的大小，二

变化的宽窄可衡量中孔的均一性。相对压力更高处的吸附曲线上翘幅度反映样品中大孔氧化物组分相对含量。样品A的BET比表面积为 $943\text{m}^2/\text{g}$ ，孔分布曲线显示，最可几孔径(BJH)在 2.7nm 。

2.3 NaY 分子筛的合成

2.3.1 试验部分

2.3.1.1 试验所用的主要试剂和原料

硅溶胶：工业品， $\text{SiO}_2(\text{wt})$ 含量为 26%，比重为 1.15~1.17g/ml，青岛海洋化工集团

硅酸钠：分析纯，天津市天河化学试剂厂

硫酸铝：分析纯，沈阳试剂三厂

氢氧化钠：分析纯，含量 96%以上，沈阳试剂三厂

去离子水：大连理工大学化工学院自制

2.3.1.2 NaY 沸石分子筛的合成

以硅溶胶为硅源、硫酸铝为铝源、氢氧化钠为碱源和去离子水为原料，按照 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=(15\sim 25):(6.4\sim 25.6):1:(300\sim 1500)$ 的摩尔配比，在搅拌下制备溶胶，将溶胶加入不锈钢晶化釜内，封好后放到事先加热到一定温度的烘箱内，晶化一定时间取出急冷并用去离子水洗至中性， 90°C 下干燥 1d。

2.3.1.3 NaY 型沸石分子筛的表征

1) X射线衍射(XRD)

烘干后的沸石粉末可由X-射线衍射仪(XRD)来判断沸石类型，沸石的纯度和结晶度。其中，沸石的结晶度用相对结晶度来表示，即选定标准样品的结晶度为100%，其余的与之相比较得相对结晶度。在日本理学D/max 2000 X射线衍射仪上进行，Cu靶 $K\alpha$ 线($\lambda=1.54178$)，石墨单色器，在管压40KV、管电流100mA下扫描，扫描范围： $5\sim 60^\circ$ ，测试条件为室温。

2) 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜表征可获得分子筛晶粒尺寸和形状等信息。SEM照片在KYKY-2800B SEM仪器上观测拍摄得到。样品在测试前，经喷金处理。

3) 热重分析

利用热重分析手段研究了NaY沸石分子筛焙烧过程中的热物理化学性质变化。热重分析是在TGA/SDTA851热重分析仪上进行, N₂气氛, 升温速率10K/min。

2.3.2 结果与讨论

2.3.2.1 晶化温度对合成沸石晶粒的影响

表2.3为在不同晶化温度下, 溶液的配比为Na₂O:SiO₂:Al₂O₃:H₂O=20:12.8:1:975时合成晶粒性能的比较。可以看出当温度为60℃时, 尽管合成时间长达72h, 仍然没有晶体析出。将温度提高到70℃, 反应50h合成出结晶度77%的NaY沸石。随晶化温度继续升高晶粒尺寸增大, 结晶度也随之提高。但当温度高于90℃时, 随着温度的提高, 晶粒尺寸开始变得不均匀, 且结晶度也提高的不明显。当晶化温度达到120℃时, 发生了转晶。由此可以看出, 温度对晶粒的影响主要表现在晶粒的晶型以及尺寸上, 总的趋势是随着温度的提高, 晶粒的尺寸增大, 结晶度提高, 但达到一定温度之后, 晶粒尺寸开始变得不均匀, 结晶度的提高也不明显。综合考虑以上几种因素的影响, 我们认为90℃是合成分子筛的最佳晶化温度。

表 2.3 晶化温度对 NaY 沸石分子筛合成的影响

Table 2.3 Effects of synthesis temperature on synthesized zeolite crystals

Temp/℃	Time/h	Crystallinity/%	Crystal size	Components of power
60	72	/	/	/
70	50	77%	<1 μm	Y
80	36	90%	<1 μm	Y
90	24	96.8%	2~3 μm	Y
100	24	100%	1~4 μm	Y
110	20	100%	不均匀	Y
120	18	/	/	非 Y

图 2.10 和图 2.11 所示分别为在 90°C 晶化温度下合成的沸石晶粒的 SEM 照片和 XRD 谱图, 从电镜照片中可以看出所合成出的沸石晶体粒径均匀, 大约 2~3 μm 。样品的 XRD 谱图和标准 NaY 沸石分子筛谱图进行对照, 特征峰明显。

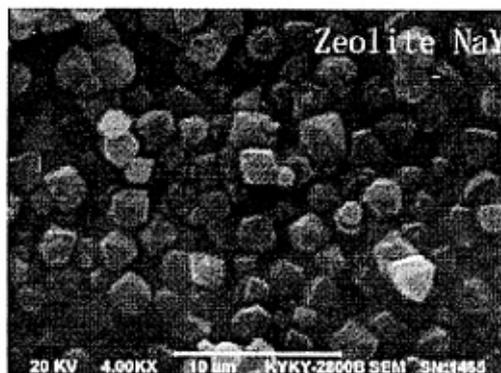


图 2.10 NaY 沸石的 SEM 照片
Fig.2.10 SEM image of zeolite NaY

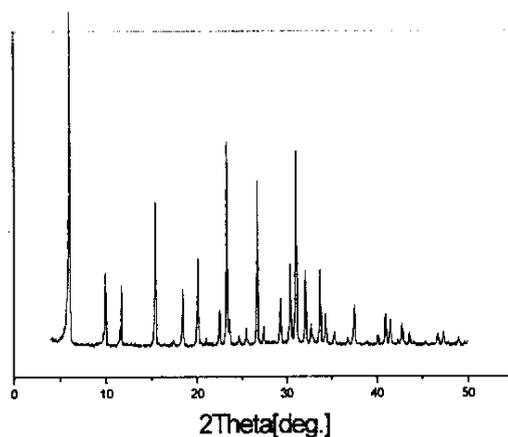


图 2.11 NaY 沸石的 XRD 谱图
Fig.2.11 XRD pattern of zeolite NaY

2.3.2.2 硅铝比对所合成分子筛结晶度、粒径及晶型的影响

表 2.4 为在保持碱度($\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=17:975$)及水铝比($\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=975:1$)不变, 在不同硅铝比下合成的 NaY 沸石晶粒的性质比较, 可以看出当合成液中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=6.4$ 时, 开始有 NaY 沸石形成, XRD 显示为 X 与 Y 的混合物, 同时元素分析的结果也表明, 晶体中 Si/Al 比在 3 左右, 应该为 X 与 Y 的混合物; 当 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3>10$ 时, 峰向高衍射角方向偏移, 得到的是 NaY 沸石, 元素分析的结果 Si/Al 达到 6 左右; 当

$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 > 15$ 时, 就开始有杂晶生成, 当 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 25.6$ 时, 该合成体系已无晶体析出, XRD 表征的结果为无定型物。因此从表中数据可以看出, 当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 介于 10~15 之间, 均能合成出 Y 型沸石分子筛, 而硅铝比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.8$ 的分子筛合成质量最好, 结晶度最高。

表 2.4 硅铝比对合成沸石晶粒的影响
Table 2.4 Effects of Si/Al on NaY zeolite crystals

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Crystallinity %	Si/Al	Crystal size μm	Components of power
3.2	/	/	/	无定型
6.4	81.6	3.56	6~7	X 与 Y
10	90	5.87	3~5	Y
12.8	98.5	6.05	3~4	Y
15	96	6.14	3~5	Y
17	75	6.11	3~5	Y
25.6	/	/	/	无晶体析出

2.3.2.3 碱度对所合成分子筛结晶度、粒径及晶型的影响

作为矿化剂的氢氧化钠在分子筛的合成中起着十分重要的作用, 表 2.5 为保持硅铝比为 12.8 不变, 在不同碱度下合成的沸石分子筛晶粒性能比较。随着碱度的提高, 粒径变小, 结晶度有所提高, 但继续增加碱度, 则有杂晶生成, 结晶度反而下降。这是由于随着 $[\text{OH}^-]$ 的增大, 硅溶胶水解速率、成核速率及晶体生长速率都将加快, 致使结晶度提高, 晶粒变小。

表 2.5 碱度对合成沸石分子筛质量的影响

Table 2.5 Effects of NaOH contents on NaY zeolite crystals
(碱度为 $\text{NaO}_2:\text{H}_2\text{O}$, 这里保持水量不变, 用 NaO_2 的摩尔量表示碱度)

$\text{NaO}_2:\text{H}_2\text{O}$	Crystallinity/%	Crystal size/ μm	Components of power
17	71.6	3	Y
18.5	100	3~5	Y
20	92.6	2	Y
21.5	61.1	<1	Y

2.3.2.4 晶化时间对合成沸石分子筛的影响

表 2.6 为不同晶化时间下合成的沸石分子筛的性能比较。以配方为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=18.5:12.8:1:975$ 为例。晶化时间在 24h 以上均能得到颗粒均匀的 NaY 沸石, 而再增加晶化时间, 结晶度也提高不多, 而且晶化时间过长还会有杂晶出现。故晶化时间以选择 24h 为宜, 既保证了一定的结晶度, 又能节省反应时间。

表 2.6 晶化时间对合成沸石分子筛的影响
Table 2.6 Effects of synthesis time on NaY zeolite crystals

Synthesis time h	Crystallinity%	Components of power
12	/	合成液仍为絮状无定型
18	/	已有晶体析出, 大部分仍为絮状无定型
21	93	Y
24	100	Y
30	100	Y
36	95	Y, 有杂晶峰出现

2.3.2.5 热重分析

90℃ 晶化温度下所合成的 NaY 沸石分子筛在 N_2 条件下的热重分析曲线示于图 2.12。NaY 沸石的失重主要发生在 25℃~300℃ 之间。

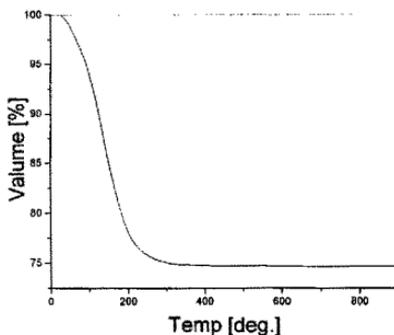


图 2.12 N_2 气氛下 NaY 沸石的热重分析曲线

Fig.2.12 thermogravimetric weight change curves under nitrogen atmosphere for zeolite NaY

2.4 本章小结

一、用混合非离子表面活性剂 OP-10 和阳离子表面活性剂 CTAB 法合成出了 MCM-48 介孔分子筛。考察了表面活性剂用量、晶化时间、碱度和晶化温度等对 MCM-48 介孔分子筛合成质量的影响。

1. 在保持其他投料分子配比及合成条件不变的前提下，随着 CTAB/TEOS 的用量的增加，分子筛由六方相的 MCM-41 向立方相的 MCM-48 转变，表现为 XRD 谱图中 220 衍射峰开始出现，并且增强。达一定值后，分子筛开始向层状的 MCM-50 变化。

2. 调整 OP-10/TEOS 的比例，样品在 0.0139~0.04 范围内由六方相变为立方相，当大于 0.04 后物相朝层状改变。

3. 晶化温度、晶化时间和碱的用量都对 MCM-48 分子筛的合成产生影响。本文在 110℃、晶化时间为 3d、NaOH/TEOS 为 0.48 合成出质量良好的立方相 MCM-48 分子筛。

4. MCM-48 分子筛最佳的合成溶液配比为 TEOS:CTAB:OP-10:Na₂O:H₂O = 1:0.14:0.0348:0.24:56

二、通过对 NaY 沸石晶粒的合成条件进行考察，发现晶化温度、碱度、硅铝比和晶化时间对分子筛合成质量的影响很大。经过筛选。最佳合成条件确定为在合成液摩尔

配比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=(17-20):(10-15):1:975$ ，强力搅拌， 90°C 晶化 24h，能合成出质量良好的 NaY 沸石分子筛。

3 NaY 沸石模板炭的制备

3.1 引言

多孔炭材料(包括活性炭、炭分子筛)作为吸附剂和催化剂载体,广泛应用于吸附分离、净化和超级电容器等领域。其制备主要通过物理和化学活化方法将煤、椰子壳、沥青等转化为孔道丰富的炭材料。这些炭材料虽然具有很高的比表面积(可以达到 1500—4000m²/g),但孔径分布非常分散,从微孔到大孔都有分布,从而局限了它们的应用范围,如不利于活性炭电极充放电性能的提高和甲烷的吸附贮存^[56-60]等。因此,开发新的多孔炭制备工艺成为近年来一项新的研究热点。孟等^[62]采用在酚醛树脂中掺杂二茂铁,Wang^[61]等用乙二醇作为孔结构导向剂及溶剂裂解糠醇树脂制得特定孔径分布的活性炭。相比较而言,使用分子筛作为模板合成的模板多孔炭比表面积大,孔道结构有序,孔径分布更为狭窄。如 Kyotani 等使用 NaY 沸石和 Zhao 等使用 NH₄Y 沸石合成的模板多孔炭比表面积可高达 3000 m²/g 以上,孔径多集中在 1~2nm 范围之内。

分子筛为模板法制备模板炭时,有机前驱体的种类和其在沸石孔道内的渗透在模板炭的合成中起着重要作用。无机模板制备模板炭的制备过程一般分为以下几个步骤:(I)无机模板合成;(II)有机前驱体在模板孔道内的填充;(III)有机前驱体的炭化;(IV)无机模板的去除。模板炭质量的高低主要取决于前驱体在模板孔道内的填充程度和有机材料炭化的工艺条件。本文使用 NaY 沸石分子筛作模板,采用液相浸渍,气相沉积等工艺法合成了模板多孔炭质材料。并且通过多种表征手段对所制备的模板炭进行了表征。

3.2 试验部分

3.2.1 试验所用的主要试剂和原料

柠檬酸:分析纯,沈阳试剂三厂

硝酸镍:分析纯,天津大茂化学试剂厂

甲醇:分析纯,天津化学试剂有限公司

无水乙醇:分析纯,天津市福晨化学试剂厂

乙酰丙酮:化学纯,中国医药集团上海化学试剂有限公司

甲醛:分析纯,沈阳新兴试剂厂

糠醇：化学纯，中国医药集团上海化学试剂有限公司

间苯二酚：分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心

氢氟酸：分析纯，天津市天河化学试剂厂

3.2.2 NaY 沸石模板炭的合成

一定量的 NaY 分子筛减压条件下 150℃干燥 3h，待系统降至室温后加入有机前体(糠醇、乙酰丙酮和硝酸镍(摩尔比 20:1)、柠檬酸和柠檬酸(摩尔比 20:1)、酚醛树脂)，搅拌 1h，加入无水乙醇洗涤，离心过滤。将制备的原粉装入石英管反应器，氮气保护下，以 3℃/min 升温到 700℃或 800℃，通入丙烯，恒温化学气相沉积，炭化 4h。进一步升温到 900℃，热处理 3h。合成的沸石-炭复合物用 40%浓度的 HF 酸溶解，除掉分子筛模板。

3.2.3 模板炭的表征方法

2) X射线衍射(XRD)

在日本理学D/max 2000 X射线衍射仪上进行，Cu靶K α 线($\lambda = 1.54178$)，石墨单色器，在管压40KV、管电流100mA下扫描，扫描范围：5~60°，测试条件为室温。

2)扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜表征可获得模板炭微粒尺寸和形状等信息。SEM照片在KYKY-2800B SEM仪器上观测拍摄得到。样品在测试前，经喷金处理。

3)比表面积和孔的测定

用 Quantachrome, Autosorb-1 物理吸附仪在液氮温度下(77K)测定材料的 N₂ 吸附等温线，通过 BET 方程和 D-R 方程分别计算样品的比表面积和微孔孔容，H-K 法计算孔径分布。

用 ST-2000 比表面积测定仪初步测定了所制备炭的比表面积。

4)热重分析

利用热重分析手段研究了分子筛和模板炭材料焙烧过程中的热物理化学性质变化。热重分析是在 TGA/SDTA851 热重分析仪上测定的。在热重分析实验中，分子筛、模板炭样品是在空气气氛中和 10K·min⁻¹ 的焙烧程序下进行。

3.3 结果和讨论

3.3.1 X 射线衍射分析(XRD)

图 3.1 和图 3.2 分别为 Y 型沸石和以其作模板, 乙酰丙酮为有机前驱体合成的模板炭 CYap-7 的 X 射线衍射谱图。与文献^[7]中炭分别在 6° 和 13.4° (2θ) 附近出现衍射峰不同, 模板炭 CYap-7 在 25° 附近显示了一个宽的衍射峰。按照 Kyotani 等^[7]的观点, 宽峰为 002 面的衍射, 通过其所在的位置和半高峰宽可以确定晶面间距 d_{002} (0.356nm)和平均微晶粒子大小 L_c (0.89nm), 大于理想石墨的 d_{002} 晶面间距 0.3354nm。与文献^[7]中的 L_c 比较, 我们所合成的模板炭 L_c 值偏小, 单晶粒子堆积的无序度更高。图 3.2 中其余两个峰为残存 Y 型沸石的衍射峰。对比图 3.1 和图 3.2 可以发现模板炭 CYap-7 为无定型模板炭, 不具有长程结构有序性。一方面这可能是由于镍在分子中心的存在使得乙酰丙酮炭化时要比糠醇难于缩聚, 在沸石孔道内形成炭不致密, 难以继承沸石的晶形结构; 另一方面也可能是由于乙酰丙酮和硝酸镍形成的配位离子半径大, 进入到孔道内的只是乙酰丙酮, 乙酰丙酮的烯醇式结构使得它在沸石孔道内形成聚合体。在高温丙烯气相沉积时, 配位离子在沸石表面反而阻碍了丙烯在孔道内的渗透, 有一部分在沸石外表集炭, 沸石内部的有机物炭化只是乙酰丙酮聚合体的炭化。

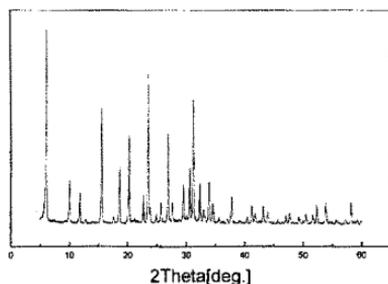


图 3.1 NaY 沸石 XRD 谱图
Fig.3.1 XRD pattern of zeolite NaY

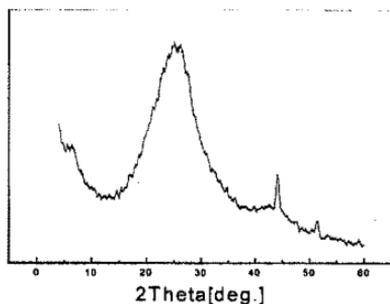


图 3.2 CYap-7 XRD 谱图

Fig.3.2 XRD pattern of CYap-7

图 3.3 为乙酰丙酮作有机前驱体，在 800℃丙烯气相沉积制备模板炭的 X 射线衍射谱图。与图 3.2 相似，模板炭 CYap-8 在 20°附近显示了一个宽的衍射峰。通过其所在的位置和半高峰宽确定晶面间距 d_{002} (0.44nm)和平均微晶粒子大小 L_c (0.83nm)，大于理想石墨的 d_{002} 晶面间距 0.3354nm。模板炭 CYap-8 亦为无定型模板炭，不具有长程的结构有序性。炭 CYap-8 晶面间距比炭 CYap-7 的晶面间距稍大，这说明炭 CYap-8 的无序程度要高于炭 CYap-7。图 3.3 上其它峰为残存的 NaY 沸石衍射峰。

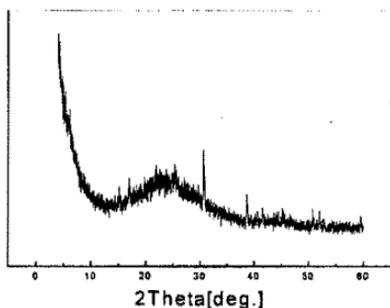


图 3.3 CYap-8 XRD 谱图

Fig.3.3 XRD pattern of CYap-8

图 3.4 是以糠醇为有机前驱体，在 700℃丙烯气相沉积制备模板炭的 X 射线衍射谱图。与图 3.1 比较可以发现，NaY 沸石经过多次用 HF 酸溶解后，在模板炭 CYfp-7 中的残含量依旧很大。这可能与糠醇炭化所制备的炭结构致密有关，NaY 沸石难于从炭-沸石复合物中脱除。

图 3.5 是以糠醇为有机前驱体, 没有经气相沉积步骤所制备的模板炭的 X 射线衍射谱图。与炭 CYfp-7 相同, 炭 CYf-7 中的沸石模板的含量也是很多, NaY 沸石难于从炭-沸石复合物中脱除。

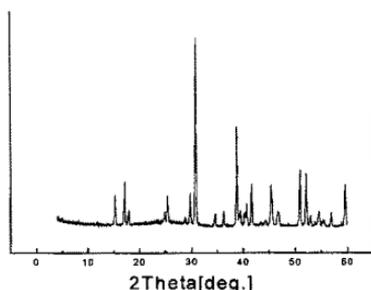


图 3.4 CYfp-7 XRD 谱图
Fig.3.4 XRD pattern of CYfp-7

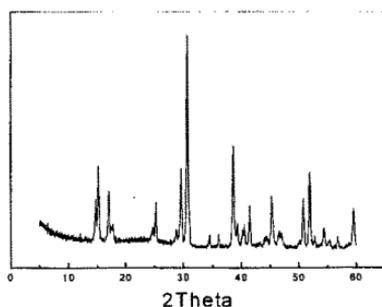


图 3.5 CYf-7 XRD 谱图
Fig.3.5 XRD pattern of CYf-7

3.3.2 模板炭比表面积

3.3.2.1 ST-2000 测定的比表面积

表 3.1 为以各种有机前驱体制备的模板炭的比表面积(ST-2000 比表面积测定仪)。分析发现, 以糠醇作有机前驱体, 700°C 丙烯气相沉积炭化制备的模板炭比表面积最高, 而以酚醛树脂、柠檬酸为炭源制备的模板炭比表面积偏低。这可以从下述原因进行解释:

柠檬酸镍络合物和酚醛树脂的分子半径要比其他两种有机前驱体的大, 很难进入沸石孔道, 多在沸石表面炭化。

表 3.1 炭的比表面积
Table 3.1 BET of carbon

Sample	CYap-7	CYap-8	CYcp-7	CYcp-8	CYc-7
$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	1680	1320	679	538	463
Sample	CYa-7	CYfp-7	CYf-7	CYrf-7	CYrf-8
$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	1086	1920	1431	266	239

样品代号中符号说明: C—模板炭, Y—NaY 沸石, a—乙酰丙酮, c—柠檬酸, f—糠醇, rf—酚醛树脂, p—丙烯, 7, 8—炭化温度 700℃, 800℃

同种有机前驱体制备的模板炭, 以 700℃ 丙烯气相沉积炭的比表面积最高。这与文献的记载具有相同的趋势。气相沉积温度的提高使得丙烯在未进入沸石孔道, 就有一部分沉积炭化在沸石表面, 或者即使进入孔道, 也可能在孔口附近沉积炭化, 堵塞了孔道, 使得孔道内部难以被炭所填满。相同炭化温度条件, 对比使用丙烯气相沉积和不用丙烯的模板炭的比表面积发现, 前者的比表面积要高于后者的比表面积。丙烯的使用可以增加沸石孔道被炭填充的几率, 提高所制备炭的比表面积。

3.3.2.2 N_2 吸附等温线

图 3.6 是炭 CYap-7 的 N_2 吸附等温线, 表现为 I 型等温线。在相对压力 < 0.2 时, 随着相对压力的增加, N_2 吸附量迅速增大。表 3.2 列出了炭 CYap-7 的比表面积、孔容、微孔孔容和微孔孔隙率。炭 CYap-7 含有丰富的微孔和中孔, 总孔容为 $0.892 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。孔径分布范围较窄, 多集中在 1.0—3.0nm 之间。与糠醇作有机前驱体合成的模板炭比较, 炭 CYap-7 的比表面积较小。其主要原因可能在于糠醇的分子半径要小于乙酰丙酮和硝酸镍配合物的分子半径, 更易于充满沸石孔道。

表 3.2 CYAP-7 的比表面积、孔容
Table 3.2 The BET surface area and pore volume of CYAP-7

Sample	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{micro}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}}(\text{cm}^3/\text{g})$	Micro-porosity rate
CYap-7	1351	0.562	0.330	0.63

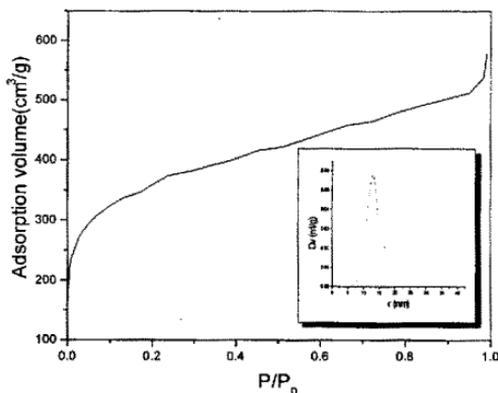


图 3.6 CYap-7 的 N₂ 吸附等温线

Fig.3.6 N₂ adsorption isotherm of CYap-7

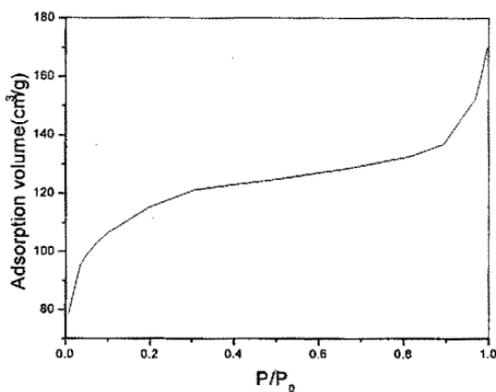


图 3.7 CYcp-7 的 N₂ 吸附等温线

Fig.3.7 N₂ adsorption isotherm of CYcp-7

和炭 CYap-7 相比, 炭 CYcp-7 的 N₂ 吸附等温线也接近于 I 型等温线。这可从图 3.7 中看到。炭 CYap-7 和炭 CYcp-7 在 P/P_0 小于 0.1 时, 吸附的 N₂ 都在总吸附量的一半以上。表 3.3 列出了炭 CYcp-7 的比表面积和微孔体积等参数。其比表面积要比炭 CYap-7 低很多, 总孔容为 $0.263 \text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔发达, 微孔孔容占总孔容的 69%。

表 3.4 模板炭 CYcp-7 的比表面积和孔容
Table 3.3 The BET surface area and pore volume of CYcp-7

Sample	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{micro}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}}(\text{cm}^3/\text{g})$	Micro-porosity rate
CYcp-7	426	0.181	0.082	0.69

3.3.3 热重分析

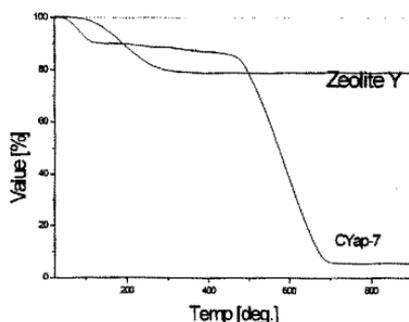


图 3.8 CYap-7 和 NaY 沸石的热重分析曲线
Fig.3.8 Comparison of thermogravimetric weight change curves under air atmosphere for the CYap-7 and Zeolite NaY

图 3.8 为 NaY 沸石和炭 CYap-7 的热重分析曲线。沸石的失重主要发生在 210°C 之前, 为沸石内所含水份的脱除。炭 CYap-7 的失重主要在 480°C~680°C 之间, 是炭的燃烧失重。从图 3-8 可以初步断定除少量残余 (6%) 外, 沸石模板已基本从炭 CYap-7 溶出。

图 3.9 为 NaY 沸石和炭 CYfp-7 的热重分析曲线。炭 CYfp-7 的燃烧失重主要发生在 420°C~770°C 之间, 燃烧残余的物质为硅铝等的氧化物。同炭 CYap-7 相比, 炭 CYfp-7 的热平衡温度要提高了近 100°C 左右, 造成这种现象的原因可能为: 炭 CYfp-7 具有比炭 CYap-7 更高的有序性结构。通过 X 射线衍射分析谱图, 可以发现糠醇作有机前驱体制备的模板炭, 炭在沸石孔道内堆积的较为致密。一方面, 这有助于模板炭的孔道保持良好的有序结构; 另一方面, 造成沸石模板的脱除困难。热重分析曲线表明, 炭

CYfp-7 经过 6 次 HF 酸溶解后, 还有 30%左右的硅铝等的氧化物残留。更高的有序性结构和较多的残存物质都使得炭 CYfp-7 的热重重温度的升高。

N₂ 气氛下炭 CYap-7 和炭 CYfp-7 的热重分析曲线绘制在图 3-10 中。随着温度的提高, 二者的重量缓慢的减少。失重的部分为有机质中氧和氢等杂质元素的脱除。

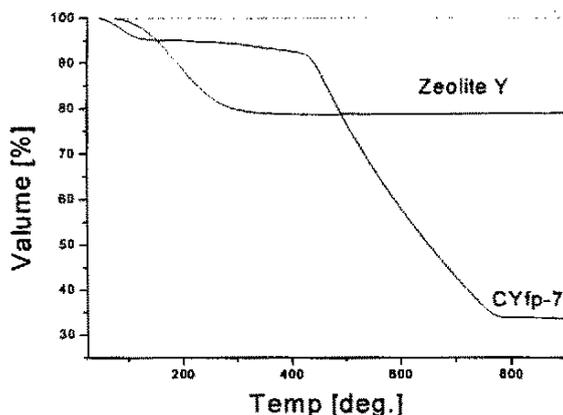


图 3.9 CYfp-7 和 NaY 沸石的热重分析曲线

Fig.3.9 Comparison of thermogravimetric weight change curves under air atmosphere for the CYfp-7 and Zeolite NaY

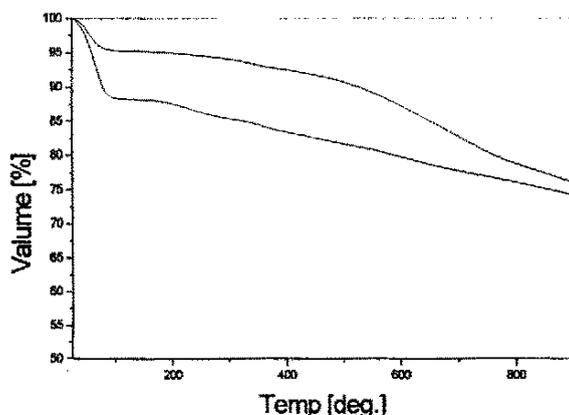


图 3.10 CYfp-7 和 CYap-7 在 N₂ 气氛下的热重分析曲线

Fig.3.10 thermogravimetric weight change curves under nitrogen atmosphere for the CYfp-7 and CYap-7

3.3.4 SEM 分析

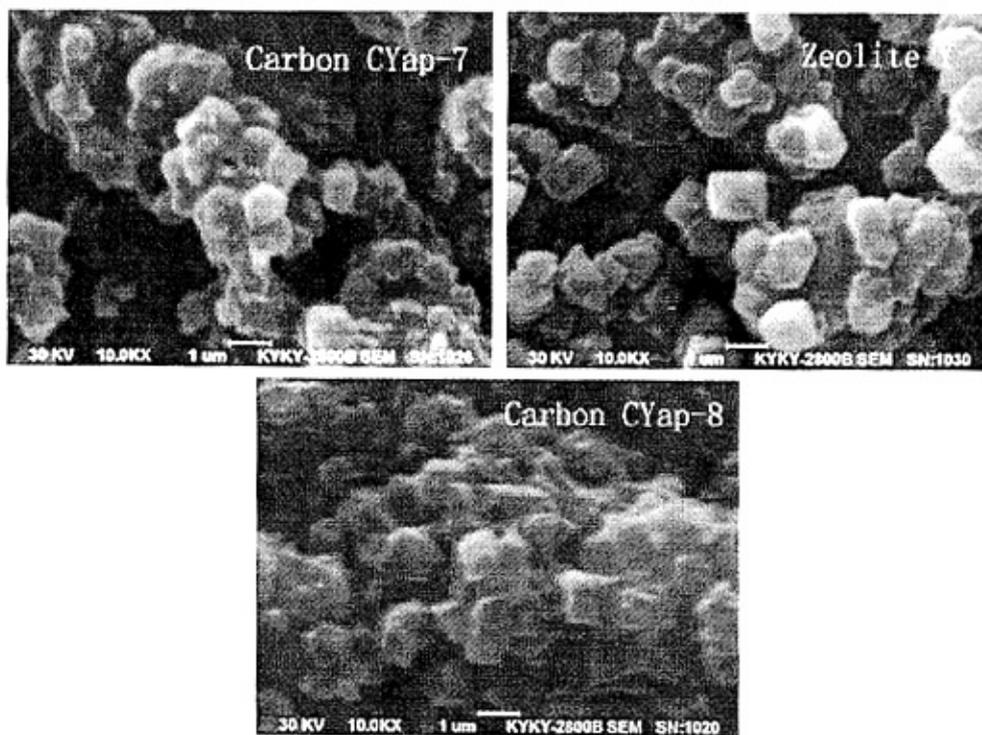


图 3.11 CYap-7, CYap-8 和 NaY 沸石的 SEM 照片

Fig.3.11 SEM images of carbon CYap-7, CYap-8 and Zeolite NaY

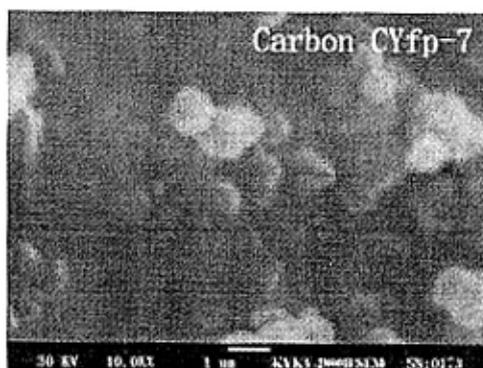


图 3.12 CYfp-7 的 SEM 照片

Fig.3.12 SEM image of CYfp-7

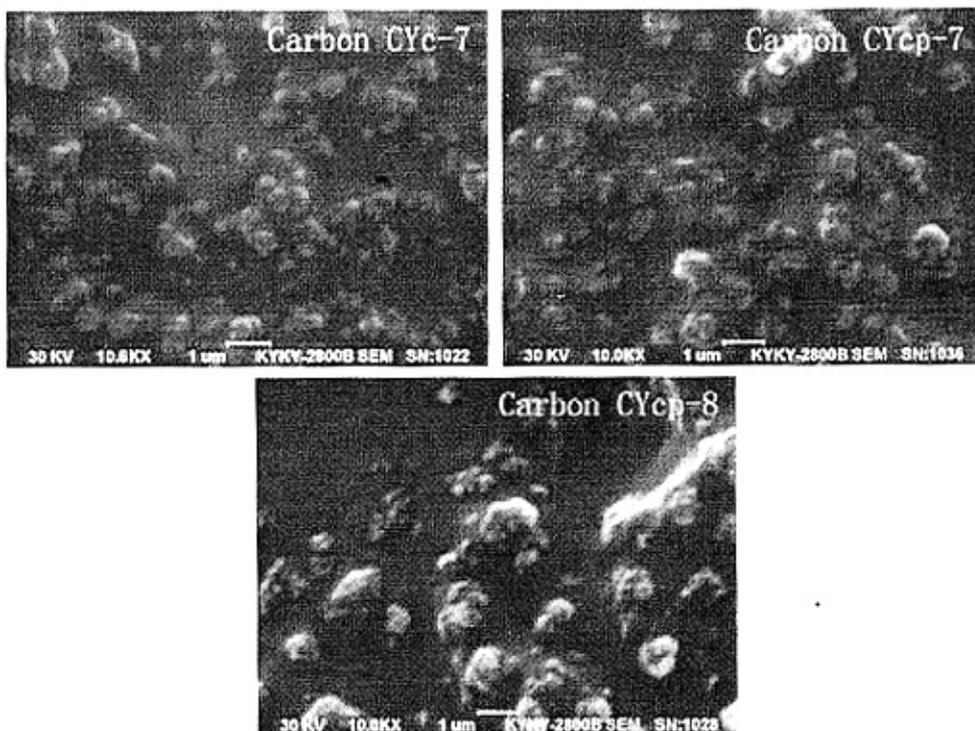


图 3.13 柠檬酸有机前驱体制备的模板炭

Fig.3.13 SEM images of carbon using citric acid monohydrate as precursor

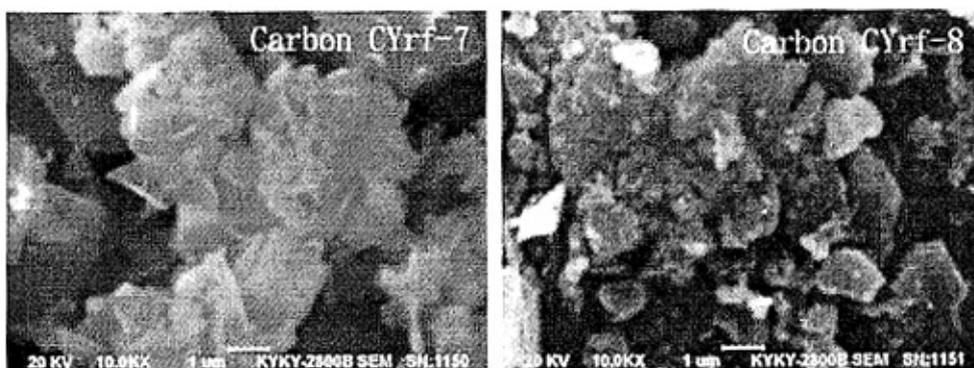


图 3.14 酚醛树脂作炭源制备的模板炭

Fig.3.14 SEM images of carbon using resorcinol formaldehyde as precursor

图 3.11 分别为乙酰丙酮作有机前驱体合成的炭 CYap-7 和炭 CYap-8 SEM 照片以及 NaY 沸石的 SEM 照片。从 NaY 沸石的 SEM 照片可以清晰观察到粒子的八面沸石晶态构造。炭 CYap-7、炭 CYap-8 和 NaY 沸石具有相似的外部形貌，但没有发现固定的晶

态结构。同时由于炭在沸石粒子表面的沉积,炭 CYap-7 和炭 CYap-8 表面要比 NaY 沸石表面粗糙。炭 CYap-7 和炭 CYap-8 粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右

图 3.13 中分别为柠檬酸作有机前驱体制备的模板炭的 SEM 照片。与乙酰丙酮有机前驱体相比,柠檬酸与硝酸镍所形成的配合物体积更大,更难进入 NaY 沸石孔道内,炭化时大部分的积炭在沸石表面形成。在沸石模板去除后,难以保存原来沸石外部形态,SEM 照片中多表现为非规整的形态结构。粒子粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右,与乙酰丙酮作前驱体制备的模板炭大致相同。

图 3.12 为糠醇作有机前驱体、 700°C 丙烯气相沉积所制备的模板炭 CYfp-7 的 SEM 照片。与 NaY 沸石的 SEM 照片比较,可以看到二者的外貌形态非常相似。这说明以糠醇作为有机前驱体可以很好的继承沸石的一些结构属性。炭 CYfp-7 的粒径大小在 $1\mu\text{m}$ 左右。

图 3.14 中分别为以酚醛树脂作有机前驱体在 700°C 和 800°C 合成的模板炭的 SEM 照片。与其它有机前驱体合成的炭多为颗粒状的外观不同,酚醛树脂制备的模板炭呈雪片状的外形。参照炭 CYrf-7 和炭 CYrf-8 的低比表面积事实,表明酚醛树脂几乎没有进入沸石孔道。炭只是在沸石外部形成。

3.3.5 NaY 分子筛模板炭常温 CO_2 、 CH_4 的吸附性能曲线

吸附曲线测定装置如图 3.15 所示,采用美国 Cahn 公司产的真空电子天平测定沸石上的吸附性能。将样品置于天平上,加热至 300°C 并抽至一定真空度下脱附 2h,然后停止抽真空,并降至室温后,引入一定吸附质至吸附系统,同时纪录吸附重量随吸附压力的变化,即可得到吸附曲线。

分别使用 CO_2 和 CH_4 作吸附质,常温测定四种模板炭的 CO_2 吸附等温线、 CH_4 吸附等温线,分别标绘于图 3.16 和图 3.17 中。同 ST-2000 比表面积测定仪所测的比表面积值相对应,比表面积高, CO_2 和 CH_4 吸附量也大。对于同一吸附剂,由于 CO_2 为极性分子, CH_4 为非极性分子, CO_2 的吸附量要远大于 CH_4 的吸附量。这是因为极性分子与吸附剂之间存在着诱导偶极力和伦敦色散力等范德华力,而非极性分子与吸附剂之间只有伦敦色散力。由 CO_2 吸附曲线外推所得 CO_2 的吸附量(1atm 、 298.15K)和由 CH_4 吸附曲线外推所得的 CH_4 吸附量 (1atm 、 298.15K)列于表 3.4 中。

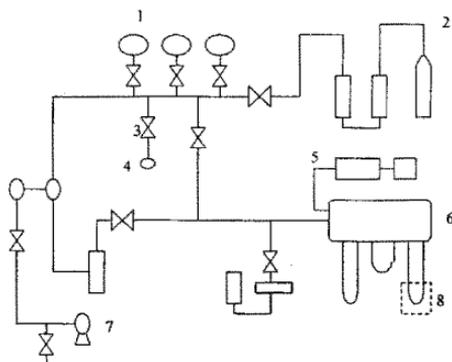


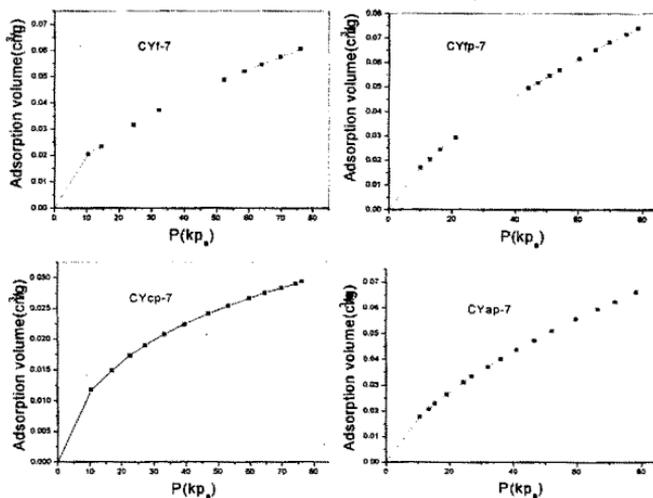
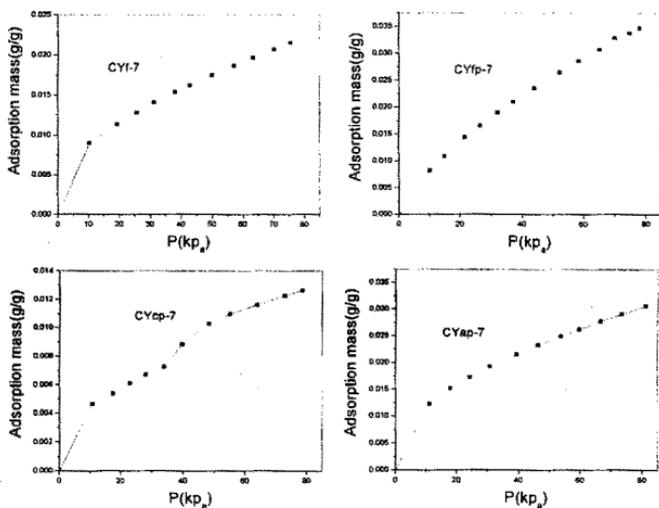
图 3.15 常温吸附曲线测定装置图

Fig.3.15 Schematic diagram of gravimetric uptake unit

- (1) gas reservoir (2) gas cylinder (3) vent (4) pressure gauge (5) recorder (6) main of electronic balance (7) vacuum pump (8) water bath

表 3.4 模板炭的 298.15K, 1atm 的 CO_2 、 CH_4 吸附量Table 3.4 CO_2 and CH_4 adsorption of carbon templated

sample	CYf-7	CYfp-7	CYcp-7	CYap-7
$\text{CO}_2(\text{g/g})$	0.073	0.087	0.032	0.079
$\text{CH}_4(\text{g/g})$	0.024	0.037	0.013	0.034

图 3.16 常温 CO₂ 吸附等温线Fig 3.16 CO₂ adsorption isotherm at normal temperature图 3.17 CH₄ 吸附等温线Fig 3.17 CH₄ adsorption isotherm at normal temperature

3.4 本章小结

1. 通过使用不同有机前驱体,以 NaY 沸石作模板合成了模板多孔炭。在所制备的模板多孔炭中以糠醇作有机前驱体所得到的模板炭比表面积最高,外貌形态最好。但是沸石从炭-沸石复合物中去除困难。

2. 考察了炭化温度对模板炭性能的影响。发现 700℃时炭化所制备的模板炭比表面积和外形结构均要好于 800℃所制备的模板炭。

3. 通过对比用丙烯气相沉积和没用丙烯气相沉积制备的模板炭的比表面积,得出与文献相同的结论,丙烯气相沉积有助于获得较高比表面积的模板炭。

4. 使用 NaY 沸石作模板,乙酰丙酮为有机前驱体合成了比表面积 1351 m²/g,孔径分布在 1.0nm~3.0nm 之间的模板炭 CYap-7。

5. 与文献中合成的沸石模板炭材料相比,本文所合成模板炭的结构有序性都很低,其中模板炭 CYap-7 只在 25°(2θ)附近显示了一个宽衍射峰。SEM 照片和 XRD 谱图说明炭 CYap-7 为无定型的结构。

4 MCM-48 介孔分子筛模板炭制备

4.1 引言

NaY 沸石模板法合成的多孔炭富含丰富孔结构, 但孔分布以微孔为主, 即孔径小于 2nm, 从而限制了它的应用范围。如对某些大分子, 如染料、维生素、糊精等的吸附能力不足。因此, 需要开发孔径大于微孔的炭材料。关于中孔炭材料的研究则是近十多年兴起的新领域。Ryoo^[9]等最先报道了使用 MCM-48 中孔硅分子筛做模板合成有序中孔炭 CMK-1。CMK-1 炭分子筛骨架是原子无序的, 但孔道是结构有序的。它具有高比表面积、高孔体积及良好的导电性等特点。不仅可以分离、吸附有机大分子, 而且在催化、传感器、电导材料等都具有潜在的应用价值。

与 NaY 沸石模板法合成多孔炭相同, 以 MCM-48 介孔分子筛作模板合成多孔炭时也是分为下面几个步骤: (I)无机模板的合成; (II)有机前驱体在模板孔道内的填充; (III)有机材料的炭化; (IV)无机模板的去除。由于 MCM-48 介孔分子筛的纯硅属性, 缺乏酸性, 使得用它作模板合成多孔炭时, 需要将其孔道表面改性, 才能够合成出孔道结构有序的炭分子筛。本文采用 MCM-48 介孔分子筛作为模板, 尝试使用柠檬酸和糠醇作有机前驱体, 合成中孔炭质材料。并且, 通过多种表征手段对所制备的炭进行表征。

4.2 试验部分

4.2.1 试验所用的主要试剂和原料

柠檬酸: 分析纯, 沈阳试剂三厂

硝酸镍: 分析纯, 天津大茂化学试剂厂

甲醇: 分析纯, 天津化学试剂有限公司

无水乙醇: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂

糠醇: 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂有限公司

氢氧化钠: 分析纯, 含量 96%以上, 沈阳试剂三厂

乙酰丙酮: 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂有限公司

4.2.2 MCM-48 分子筛模板炭的合成

一定量的 MCM-48 介孔分子筛减压下 100℃干燥 3h。待系统降至室温后, 加入有机前驱体 1, 搅拌 1h, 然后离心分离。所得到的沉淀物再次在 100℃下干燥 3h, 冷却至

室温，加入有机前驱体 2，搅拌 8h。离心分离后加入乙醇洗涤两次，过滤，烘干。将制备的原粉装入石英管反应器，氮气保护下，按一定的升温程序升温炭化。合成的分子筛-炭复合物用 1M 的氢氧化钠溶液溶解，除掉分子筛模板。

4.2.3 多孔炭的表征方法

1) X射线衍射(XRD)

在日本理学D/max 2000 X射线衍射仪上进行，Cu靶K α 线($\lambda = 1.54178$)，石墨单色器，在管压40KV、管电流100mA下扫描，扫描范围： $1 \sim 10^\circ$ ，测试条件为室温。

2) 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜表征可获得多孔炭微粒尺寸和形状等信息。SEM照片在KYKY-2800B SEM仪器上观测拍摄得到。样品在测试前，经喷金处理。

3) 比表面积和孔的测定

用美国 ASAP2400 自动物理吸附仪测定在 -196°C 下样品的 N_2 吸附、脱附等温线，一般由 BET 方程计算样品的比表面积，基于 Kelvin 方程，用 BJH 方法计算孔径分布曲线。测试前样品在 150°C 预先脱气。

4.3 结果和讨论

4.3.1 X 射线衍射分析(XRD)

表4.1不同条件制备的中孔模板炭

Table 4.1 mesoporous carbon synthesized by different methods

Sample	precuser1	precuser2	process of carbonization
A	糠醇	糠醇	$80^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 150^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 700^\circ\text{C}(8\text{h})$
B	柠檬酸、硝酸镍、甲醇	糠醇	$80^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 150^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 700^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 800^\circ\text{C}(4\text{h})$
C	柠檬酸、硝酸镍、甲醇	糠醇	$80^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 150^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 650^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 800^\circ\text{C}(4\text{h})$
D	乙酰丙酮、硝酸镍	糠醇	$80^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 150^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 650^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 800^\circ\text{C}(4\text{h})$
E	柠檬酸、硝酸镍、甲醇	糠醇	$80^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 150^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 800^\circ\text{C}(8\text{h})$
F	柠檬酸、硝酸镍、甲醇	糠醇	$80^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 150^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 550^\circ\text{C}(4\text{h}) \rightarrow 800^\circ\text{C}(4\text{h})$

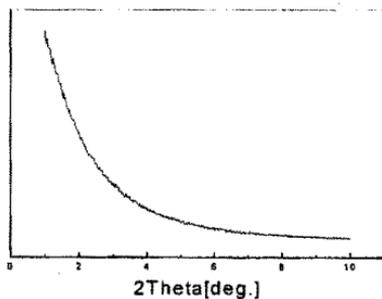


图4.1 样品A的XRD谱图
Fig.4.1 XRD pattern of sample A

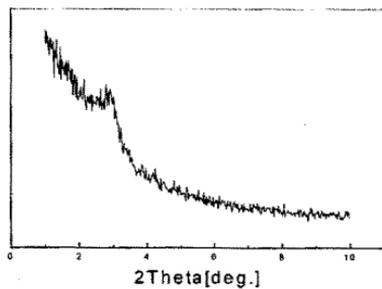


图4.2 样品B的XRD谱图
Fig.4.2 XRD pattern of sample B

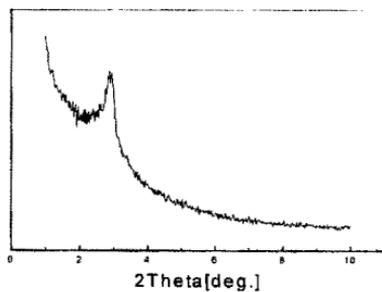


图4.3 样品C的XRD谱图
Fig.4.3 XRD pattern of sample C

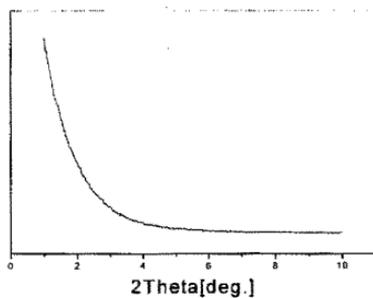


图4.4 样品D的XRD谱图
Fig.4.4 XRD pattern of sample D

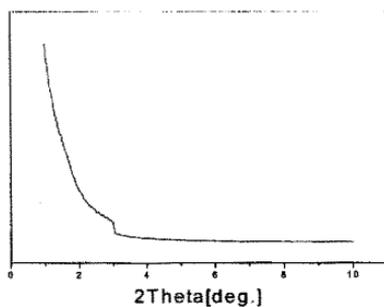


图4.5 样品E的XRD谱图
Fig.4.5 XRD pattern of sample E

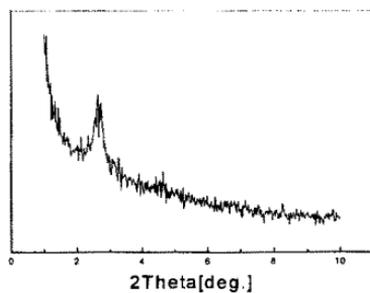


图4.6 样品E的XRD谱图
Fig.4.6 XRD pattern of sample E

表4.1中列出了6种MCM-48介孔分子筛模板炭的制备工艺。图4.1~图4.6为上述6种模板炭的X射线衍射分析谱图(XRD)。样品A前后两次加入的有机前驱体都是糠醇。经过700℃炭化8h后,用1M的NaOH溶液溶解去除MCM-48分子筛模板。它的XRD谱图在 $1\sim 10^\circ(2\theta)$ 上没有任何衍射峰出现。这表明仅仅使用糠醇作为有机前驱体不能合成出孔道具有规则结构的多孔炭材料。样品D是使用乙酰丙酮与硝酸镍配合物溶液作为有机前驱体1,经过650℃炭化4h,然后升温到800℃炭化4h制备所得。其样品仍然在XRD谱图 $1\sim 10^\circ(2\theta)$ 上没有任何衍射峰出现,表明镍的加入对MCM-48介孔分子筛的酸性提高不明显。样品B、C、E和F都采用柠檬酸与硝酸镍的配合物作有机前驱体1,使用不同的炭化升温程序炭化。四种样品在XRD谱图 $3^\circ(2\theta)$ 附近都发生了变化,其中样品B、C和F出现小角衍射峰,并且样品C的衍射峰清晰可辨。由此可以推断柠檬酸作为一种酸性物质引入到MCM-48介孔分子筛的孔道内,一方面起到有机前驱体作用,另一方面也能够提高分子筛孔道的酸性,使得所合成的多孔炭孔道具有一定的有序性结构。对比四种样品的XRD谱图和炭化条件,还可以发现炭化温度对多孔炭孔道的结构有一定的影响。随着炭化过程中步骤3温度的逐步增加,多孔炭的孔道有序性结构逐渐降低。造成这种现象的原因可能为温度的增加不利于MCM-48介孔分子筛孔壁保持原来的骨架结构,在有机前驱体尚为炭化完全时,孔壁骨架坍塌。

4.3.2 SEM 分析

图4.6为样品A、B、C和E的5.0KX SEM照片。从SEM照片可以看到,样品A呈云片的层状结构,为无定型的炭。样品B、C和E粒子外貌比较光滑。在模板炭的制备过程中,有机前驱体的加入余量和MCM-48分子筛的分散程度直接影响到炭的粒子粒径。样品B、E由于上述两种原因粒径较大,并且粒子之间粘连在一起。

图4.7是样品C的20.0KX SEM照片。样品C的粒子粒径在300nm~400nm范围,粒子外貌近似为球形。与MCM-48介孔分子筛的外观相似。

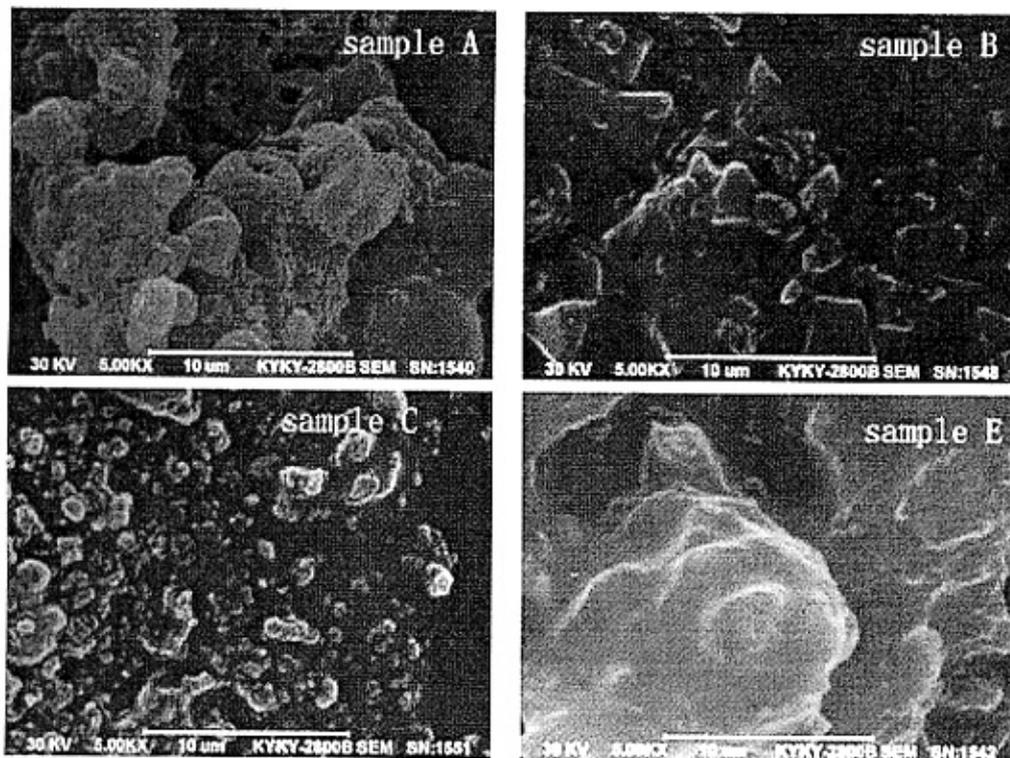


图 4.6 模板炭的 SEM 照片

Fig.4.6 SEM images of mesoporous carbon by template

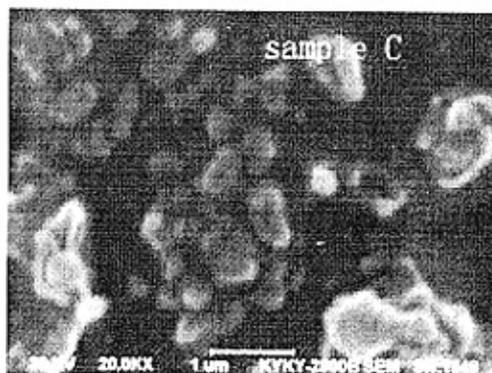


图 4.7 模板炭 C 的 20.0KX SEM 照片

Fig.4.7 SEM images of mesoporous carbon C on 20.0KX

4.3.3 N₂ 吸附-脱附等温线

用 N₂ 吸附研究了 MCM-48 分子筛模板炭的组织性质。图 4.8 为 N₂ 吸附-脱附等温线，属于 IV 类曲线。在低压阶段，主要是单分子层吸附。随着相对压力升高，发生多层吸附。吸附剂与吸附质之间的作用力越强，发生单层吸附的压力越低，单层吸附与多

层吸附的发生常常重叠。当压力进一步升高, p/p_0 在 0.20~0.40 之间时, 发生毛细管凝聚, N_2 填满中孔, 吸附体积急剧增加, 吸附曲线出现突跃。根据 Kelvin 规则, 孔径越大, 发生毛细管吸附的压力越高。压力再度升高, N_2 分子以单层或多层吸附到中孔外表面, 此段曲线缓慢升高, 表明分子筛模板外表面积要比分子筛模板稍大。因此, 发生突跃的位置决定于孔径的大小, 变化的宽窄可衡量中孔的均一性。相对压力更高处的吸附曲线上翘幅度反映样品中大孔氧化物组分相对含量。样品 C 的比表面积 BET 表面积为 $1072\text{m}^2/\text{g}$, 孔分布曲线显示, 最可几孔径(BJH)为 3.0nm 。

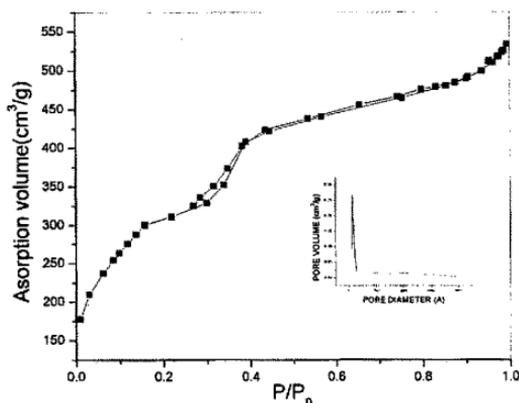


图 4.8 样品 C 的氮气吸附-脱附等温线

Fig.4.8 N_2 adsorption isotherm of sample C at 77K

4.4 中孔模板炭常温 CO_2 的吸附测量

吸附曲线测定装置如图 3.15 所示, 采用美国 Cahn 公司产的真空电子天平测定沸石上的吸附性能。将样品置于天平上, 加热至 300°C 并抽至一定真空度下脱附 2h, 然后停止抽真空, 并降至室温后, 引入一定吸附质至吸附系统, 同时纪录吸附重量随吸附压力的变化, 即可得到吸附曲线。

图 4.9 和图 4.10 分别为样品 B、C 的 CO_2 常温吸附等温线。两条吸附等温线, 可以看出模板炭都随着吸附压力的升高, CO_2 的吸附量增大。同一吸附压力下, 样品 C 的吸附量稍大于样品 B 的吸附量。这可能是由于样品 C 的比表面积高于样品 B 的比表面积所造成。常温时, CO_2 的饱和蒸汽压为 6.35MPa 。测试所用的 P_{CO_2}/P_{sat} 远低于 0.1, CO_2

在样品孔道内为单分子层吸附。由曲线外推可得 1atm, 298.15K 时, 样品 B 的 CO_2 吸附量为 $0.075\text{cm}^3/\text{g}$, 样品 C 的 CO_2 吸附量为 $0.87\text{cm}^3/\text{g}$ 。

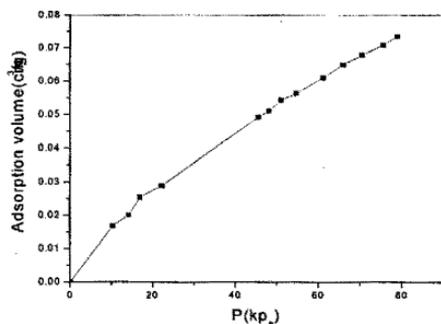


图 4.9 样品 C 的 CO_2 常温吸附等温线

Fig.4.9 CO_2 adsorption isotherm of sample C at normal temperature

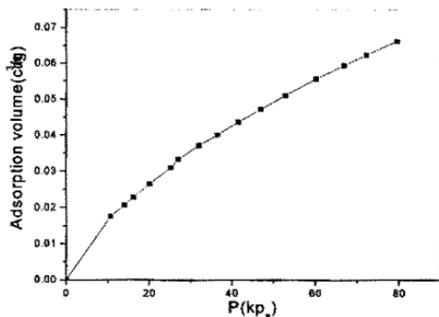


图 4.10 样品 B 的 CO_2 常温吸附等温线

Fig.4.10 CO_2 adsorption isotherm of sample B at normal temperature

4.5 本章小结

1. 用柠檬酸、硝酸镍和甲醇配制配合物作为有机前驱体, 然后再加入糠醇合成出孔道具有一定有序性结构的中孔模板炭。
2. 中孔模板炭的 BET 比表面积为 $1072\text{m}^2/\text{g}$, 最可几孔径 3.0nm , 孔隙 $0.82\text{cm}^3/\text{g}$ 。

3. 由于 MCM-48 介孔分子筛的全硅性质, 缺乏酸性, 在合成模板炭时需要加入酸性物质, 以使有机前驱体在孔道内炭化时形成致密构造, 在分子筛模板去除后能够保持原有分子筛孔壁的结构。

4. 650℃炭化 4h, 然后升温到 800℃再炭化 4h, 是较好的炭化工艺过程。

结 论

本论文利用 XRD、SEM 和 N_2 吸附-脱附等温线等表征手段对 MCM-48 介孔分子筛和 NaY 沸石分子筛合成中的一些重要因素进行了系统研究, 探索了两种分子筛作为无机模板应用于合成多孔炭质材料时, 有机前驱体选择、炭化温度等多种条件对所合成模板炭的影响。主要结果归纳如下:

一、采用混合阳离子-非离子表面活性剂方法, 在低 CTAB/TEOS(0.139:1)条件下合成了立方相的 MCM-48 介孔分子筛。

1. 在保持其他投料分子配比及合成条件不变的前提下, 随着 CTAB/TEOS 的用量的增加, 分子筛由六方相的 MCM-41 向立方相的 MCM-48 转变, 表现为 XRD 谱图中 220 衍射峰开始出现, 并且增强。达一定值后, 分子筛开始向层状的 MCM-50 变化。

2. 调整 OP-10/TEOS 的比例, 样品在 0.0139~0.04 范围内由六方相变为立方相, 当大于 0.04 后物相朝层状改变。

3. 晶化温度、晶化时间和碱的用量都对 MCM-48 分子筛的合成产生影响。本文在 110℃、晶化时间为 3d、NaOH/TEOS 为 0.48 合成出质量良好的立方相 MCM-48 分子筛。

4. MCM-48 分子筛最佳的合成溶液配比为 TEOS:CTAB:OP-10:Na₂O:H₂O = 1:0.14:0.0348:0.24:56

二、使用水热法, 以硅溶胶为硅源、硫酸铝为铝源、氢氧化钠为碱源和去离子水为原料, 合成出晶态完美的 NaY 沸石分子筛。XRD 和 SEM 表征结果表明: 最佳 NaY 沸石晶粒的合成条件确定为在合成液摩尔配比为 Na₂O:SiO₂:Al₂O₃:H₂O=(17-20):(10-15):1:975, 强力搅拌, 90℃晶化 24h, 能合成出质量良好的 NaY 沸石分子筛。

三、使用不同有机前驱体, 柠檬酸、乙酰丙酮、糠醇和酚醛树脂, 以 NaY 沸石和 MCM-48 分子筛作模板制备了模板炭多孔材料。

1. 在所制备的 NaY 沸石模板炭中以糠醇作有机前驱体所得到的模板炭比表面积高, 外貌形态好。但是沸石从炭-沸石复合物中去除困难。

2. 考察了炭化温度对模板炭性能的影响。对于 NaY 沸石模板炭, 700℃时炭化所制备的模板炭比表面积和外形结构均要好于 800℃所制备的模板炭。而对于 MCM-48 分子筛模板炭, 650℃时炭化 4h, 有助于形成具有一定孔道有序结构的中孔模板炭。

3. 制备 NaY 沸石模板炭时, 用丙烯气相沉积比没用丙烯气相沉积制备的模板炭的比表面积要高, 这与文献中的结论相同。

4. NaY 沸石作模板, 乙酰丙酮为有机前驱体合成的模板炭 CYap-7 的比表面积为 $1351 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分布在 $1.0\text{nm} \sim 3.0\text{nm}$ 之间。MCM-48 分子筛为模板, 柠檬酸、糠醇作有机前驱体的中孔模板炭 C 的 BET 比表面积为 $1072\text{m}^2/\text{g}$, 最可几孔径 3.0nm , 孔容 $0.82\text{cm}^3/\text{g}$ 。

5. 与文献[4,9]中合成的模板炭相比, 本文所合成的模板炭结构有序性都很低, 其中模板炭 CYap-7 的 XRD 只在 $25^\circ (2\theta)$ 附近显示了一个宽衍射峰。中孔模板炭的孔道还不是原有 MCM-48 介孔分子筛孔壁的反相复制, XRD 衍射只在 $3^\circ (2\theta)$ 左右出现一强度不高的衍射峰。

6. 由于 MCM-48 介孔分子筛的全硅性质, 缺乏酸性, 在合成模板炭时加入柠檬酸和硝酸镍提高了分子筛孔道内的酸强度, 有助于有机前驱体在孔道内炭化时形成较为致密的构造。

参 考 文 献

- [1] Kyotani T. Control of pore structure in carbon. *Carbon*, 2000, 38:269-286
- [2] Meyers C J, Shah S D, Bessel C A, et al. Templated Synthesis of Carbon Materials from Zeolites (Y, Beta, and ZSM-5) and a Montmorillonite Clay. *J Phys Chem B*, 2001, 105:2143-2152
- [3] Kyotani T, Ma Z X, Tomita A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon*, 2003, 41:1451-1459
- [4] Ma Z X, Kyotani T, Tomita A. Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y. *Carbon*, 2002, 40: 2367-2374
- [5] Barata-Rodrigues P M, Mays T J, Moggridge G D. Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates. *Carbon*, 2003, 41: 2231-2246
- [6] Su F S, Zhao X S, Lv L, et al. Synthesis and characterization of microporous carbons templated by ammonium-form zeolite Y. *Carbon*, 2004, 42:2821-2831
- [7] Kyotani T, Nagai T, Inoue S, et al. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chem Mater*, 1997, 9:609-915
- [8] Rodriguez-Mirasol J, Cordero T, Rdoovic L R, et al. Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template. *Chem Mater*, 1998, 10:550-558
- [9] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J Phys Chem B*, 1999, 103:7743-7746
- [10] Ryoo R, Joo S H, Jaroniec M, et al. Ordered Mesoporous Carbons. *Adv Mater*, 2001, 13(9): 677-681
- [11] Kruk K, Jaroniec M, Ryoo R, et al. Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates. *J Phys Chem B*, 2000, 104:7960-7968
- [12] Yoon S B, Kim J Y, Yu J S. Synthesis of highly ordered nanoporous carbon molecular sieves from silylated MCM-48 using divinylbenzene as precursor. *Chem Commun*, 2001, 6:559-560
- [13] Lee L, Yoon S, Hyeon T, et al. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chem Commun*, 1999, 21:2177-2178
- [14] Yoon S B, Kim J Y, Yu J S. A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts. *Chem Commun*, 2002, 14:1536-1537

- [15] Shin H Y, Ryoo R, Jaroniec M. Modification of SBA-15 pore connectivity by high-temperature calcinations investigated by carbon inverse replication. *Chem Commun*, 2001, 4:349-350
- [16] Jun S, Joo S H, Ryoo R, et al. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J AM Chem Soc*, 2000, 122:10712-10713
- [17] Lee J S, Joo S H, Ryoo R. Synthesis of Mesoporous Silicas of Controlled Pore Wall Thickness and Their Replication to Ordered Nanoporous Carbons with Various Pore Diameters. *J AM Chem Soc*, 2002, 124:1156-1157
- [18] Kim S S, Pinnavaia T J. A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves. *Chem Commu*, 2001, 23:2418-2419
- [19] Lu A H, Schmidt W, Schüth F, et al. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon with Bimodal Pore System and High Pore Volume. *Adv Mater*, 2003, 15:1602-1606
- [20] Xia Y D, Mokaya R. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon and Nitrogen-Doped Carbon Materials with Graphitic Pore Walls via a Simple Chemical Vapor Deposition Method. *Adv Mater*, 2004, 16:1553-1558
- [21] Zhang W H, Liang C H, Li C, et al. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons Composed of Nanotubes via Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Adv Mater*, 2002, 14:1776-1778
- [22] Fuertes A B, Nevskaya D M. Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, 62:177-190
- [23] Fuertes A B. Low-Cost Synthetic Route to Mesoporous Carbons with Narrow Pore Size Distributions and Tunable Porosity through Silica Xerogel Templates. *Chem Mater*, 2004, 16:449-455
- [24] 陈逢喜, 黄茜丹, 李全芝. 中孔分子筛研究进展. *科学通报*, 1999, 44(18):1905-1920
- [25] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359: 710-712
- [26] Alfredsson V, Andersson M W. Cubosome description of the inorganic mesoporous structure MCM-48. *Chem Mater*, 1997, 9:2066-2070
- [27] Huo Q S, Margolese D I, Stucky G D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chem Mater*, 1996, 8:1147-1160
- [28] Chen Fengxi, Huang Liming, Li Quanzhi. Synthesis of MCM-48 using mixed cationic-anionic surfactants as templates. *Chem Mater*, 1997, 9:2685-2686
- [29] 颜学武, 陈海鹰, 李全芝. 以混合中性-阳离子表面活性剂为模板合成 MCM-48. *J 化学学报*, 1998, 56(12):1214-1217

- [30] Zhao W, Li Q. Synthesis of nanosize MCM-48 with high thermal stability. *Chem Mater*, 2003, 15:4160-4162
- [31] 翟尚儒, 蒲敏, 吴东等. 纯硅 MCM-48 的合成研究. [J]. *无机化学学报*, 2002, 18(11): 1081-1085
- [32] 翟尚儒, 蒲敏, 吴东等. 用双表面活性剂为共模板合成中孔分子筛 MCM-48. *物理化学学报*, 2002, 18(10): 911-915
- [33] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J AM Chem Soc*, 1992, 114:10834-10843
- [34] Monnier A, Schuth F, Huo Q S, et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silica mesostructures. *Science*, 1993, 261:1299-1303
- [35] Firouzi A, Kumar D, Bull L M, et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science*, 1995, 267:1138-1143
- [36] Huo Q S, Murgolese D I, Stucky G D, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 1994, 368:317-321
- [37] Tanev P T, Pinnavaia T J, A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 1995, 267:865-867
- [38] Bagshaw S A, Pinnavaia T J, Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 1995, 378:366-368
- [39] Zhao D, Huo Q S, Feng J, et al. [J]. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligometric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J AM Chem Soc*, 1998, 120(24): 6024-6036
- [40] Antonelli D M. Synthesis of macro-mesoporous niobium molecular sieves by ligand-assisted vesicle templating strategy. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 33:209-214
- [41] Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves. *Chem Mater*, 1996, 8:874-881
- [42] 朱步瑶, 赵振国. *界面化学基础*. 北京:化学工业出版社, 1996
- [43] Condon J B. Equivalency of the Dubinin-Polanyi equations and QM based sorption isotherm equation. A. Mathematical derivation. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2000, 38:359-376
- [44] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, surface area and porosity*. New York: Academic Press, 1982
- [45] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms. *J AM Chem Soc*, 1951, 73:373-380

- [46] Lee J W, Yoon S H, Hyeon T, et al. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chem Commun*, 1999, 21:2177-2178
- [47] Joo S H, Choi S J, Ryoo R, et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, 2001, 412:169-172
- [48] Kang M, Yi S H, Kim J M, et al. Reversible replication between ordered mesoporous silica and mesoporous carbon. *Chem Commun*, 2002, 17:1944-1945
- [49] Zhou H S, Zhu S M, Hibino M, et al. Lithium storage in ordered mesoporous carbon (CMK-3) with reversible specific energy capacity and good cycling performance. *Adv Mater*, 2003, 15:2107-2111
- [50] Chang K J, Talu O. Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge. *Applied Thermal Engineering*, 1996, 16(5): 359-373
- [51] Barbosa Mota J P, Rodrigues A E, Saadatian E, et al. Dynamics of natural gas adsorption storage system employing activated carbon. *Carbon*, 1997, 35(9): 1259-1270
- [52] MacDonald J A F, Quinn D F. Carbon adsorbents for natural gas storage. *Fuel*, 1998, 77(1): 31-64
- [53] Wegrzyn J. Adsorbent storage of natural gas. *Applied Energy*, 1996, 55(2): 71-83
- [54] Eddaoudi M, Kim J, Yaghi O M, et al. Systematic design of pore size and function in isorecticular MOFs and Their in methane storage. *Science*, 2002, 295(5554): 469-473
- [55] Bekyarova E, Murata K, Kaneko K, et al. Single-Wall Nanostructured Carbon for Methane Storage. *Phys Chem*, 2003, 107: 4381-4684
- [56] Biloué S, Goetz V, Guillot A. Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system. *Carbon*, 2002, 40:1295-1308
- [57] Biloué S, Goetz V, Mauran S. Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage. *Carbon*, 2001, 39: 1653-1662
- [58] Matranga K R, Myers A L, Glandt E D. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. *Chemical engineering science*, 1992, 47(7): 1569-1572
- [59] 李兴存, 陈进富, 李术元等. 富纳米孔炭吸附剂储存天然气用于汽车燃料的进展. *现代化工*, 2002, 22(4):14-17
- [60] 孟庆函, 刘玲, 宋怀河. 特定孔径分布活性炭的制备及电容性能研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(2): 228-230
- [61] Wang Y X, Tan S H, Jiang D L, et al. Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution. *Carbon*, 2003, 41:2065-2072

攻读硕士学位期间发表学术论文情况

伍刚、李德伏、王金渠. 无机模板炭材料的研究进展. 材料导报, 2005, 已录用,
相关章节: 本论文第一章; 本刊属中文核心期刊; 主办单位: 科技部西南信息中心主
办。

伍刚、李德伏、王金渠. NaY 分子筛模板法合成多孔炭材料. 现代化工, 审稿中。
相关章节: 本论文第三章。

致 谢

本论文是在导师王金渠教授的悉心指导下完成。在硕士学习期间，王金渠教授给予我热情的鼓舞和无微不至的关怀，为我及师兄们创造了浓厚的学术氛围。先生勤奋好学的精神时常激励着我在基础研究领域不懈努力，在我的硕士论文研究工作期间，能得到恩师的教诲和厚爱，籍此表示最衷心的感谢，并将铭记在心。同时导师渊博的学识、谦虚的风格和严谨的治学也使我受益非浅，终生难忘。

本文的完成还要感谢殷德宏副教授、李德伏副教授、张雄福副教授、鲍仲英、鲁金明、张燕等各位老师的关心与爱护、理解与支持。同时还要感谢杨国辉硕士生经常性的学术交流和互相切磋，使作者很有收获。祝刚博士、邵国林博士以及韩凌硕士、刘建亮硕士、邵其红硕士、齐燕妮硕士、邹本雪硕士在实验方面的合作及相互间的讨论，给作者很大的帮助。在此表示衷心的感谢！

父母家人的养育教诲，此生难忘；妻子和岳父母家人的关怀和支持，终生难忘；同时向三十多年来帮助和关心过我的所有亲人、长者和朋友致以最真挚的感谢。

大连理工大学学位论文授权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“大连理工大学硕士、博士学位论文授权使用规定”，同意大连理工大学保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

作者签名： 伍刚

导师签名： 王金良

2005年6月16日