

文章编号: 1000-324X(2008)03-0475-06

以聚偏氟乙烯中空纤维微滤膜为模板制备磁性 ZSM-5/Ni 中空纤维

蒋金龙^{1,2}, 陶惠箐¹, 曾昌凤³, 张利雄¹, 徐南平¹

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009; 2. 淮阴工学院 化学工程系, 淮安 223001; 3. 南京工业大学 机械与动力工程学院, 南京 210009)

摘 要: 以聚偏氟乙烯 (PVDF) 中空纤维微滤膜为模板, 通过化学镀制备 Ni/PVDF 纤维, 再经原位水热合成得到 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维, 最后经高温焙烧制得 ZSM-5/Ni 中空纤维. 用 SEM、EDX、XRD、BET、VSM 和 TG 等对样品进行了表征. 考察了水热处理次数和温度对 ZSM-5 沸石在 Ni-P 镀层上负载的影响, 结果表明: 化学镀能制得 Ni/PVDF 纤维, 其磁性可控. 在 150°C 下两次水热处理 Ni/PVDF 纤维 24h 可在镀层上得到致密连续的沸石层, 控制水热处理温度可以控制镀层表面沸石层的厚度. 在 550°C 的空气气氛中焙烧 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维可以得到完整的 ZSM-5/Ni 中空纤维, 150°C 下两次水热处理 24h 得到的 ZSM-5/Ni 纤维, 焙烧后其饱和磁化强度由 $9.3\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 提高到 $20.3\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 其比表面积为 $108\text{m}^2/\text{g}$.

关 键 词: 磁性沸石; 中空纤维; 聚偏氟乙烯微滤膜; 化学镀

中图分类号: TB43, TQ153 **文献标识码:** A

Preparation of Magnetic ZSM-5/Ni Hollow Fibers Using Poly (vinylidene fluoride) Hollow Fiber Microfiltration Membranes as Templates

JIANG Jin-Long^{1,2}, TAO Hui-Qing¹, ZENG Chang-Feng³, ZHANG Li-Xiong¹, XU Nan-Ping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Department of Chemical Engineering, Huaiyin College of Technology, Huai'an 223001, China; 3. School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Magnetic ZSM-5/Ni hollow fibers were synthesized by first growing ZSM-5 layers on Ni/PVDF hollow fibers, which were prepared by electroless plating on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) hollow fiber microfiltration membranes, followed by calcination in air at 550°C for 4h. The samples were characterized by SEM, EDX, XRD, BET, vibrating sample magnetometer (VSM) and TG. The effects of hydrothermal synthesis cycles and temperature on the coating of ZSM-5 crystals on the surfaces of the Ni/PVDF hollow fibers were examined. The results indicate that the thickness of the nickel layer can be regulated by controlling the plating time. A continuous ZSM-5 film can be obtained by hydrothermal treatment twice at 150°C for 24h. The thickness of the zeolite film can be regulated by controlling the reaction temperature. The saturation magnetization values of the magnetic ZSM-5/Ni hollow fibers prepared after hydrothermal treatment twice at 150°C for 24h are $9.3\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ and $20.3\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ before and after calcination, respectively. The BET specific surface area of the calcined sample is $108\text{m}^2/\text{g}$.

Key words: magnetic zeolite; hollow fiber; PVDF fiber; electroless plating

收稿日期: 2007-05-18, 收到修改稿日期: 2007-07-01

基金项目: 国家自然科学基金 (20676059)

作者简介: 蒋金龙 (1975-), 男, 硕士, 讲师. 通讯联系人: 张利雄, 教授. E-mail: lixiongzhong@yahoo.com

1 引言

沸石因其独特的分子大小孔道结构和良好的热稳定性和化学稳定性,已被广泛地应用在催化、吸附和分离等领域。然而由于沸石晶体的粒径较小,与母液或反应体系的分离存在一定的难度;将磁性材料与沸石组合得到的具有磁性的沸石复合材料,可以实现与体系的快速分离。已有的磁性沸石材料的制备方法是将磁性前驱体离子交换到沸石中再还原成磁性颗粒^[1,2]、或用化学共沉淀法将磁性颗粒沉积在沸石表面^[3],或通过原位合成将纳米磁性颗粒包埋在沸石中^[4]。这些方法存在磁性粒子占据沸石的活性位或者改变了沸石的离子交换性能的缺点。将沸石生长在磁性中空纤维上,不仅可以避免以上问题,还可制得密度低、重量轻、扩散速度快、机械强度高的磁性沸石中空纤维。此外还可开发一些如含功能性材料的新型催化剂^[5]等新的用途。沸石中空纤维多采用模板法制备^[6-10],然而因其中空结构而缺少功能性内核,将限制其在各领域的应用^[11]。

本工作以 PVDF 中空纤维微滤膜为模板通过化学镀制得 Ni/PVDF 纤维,再经原位水热合成 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维复合材料,最后经高温处理除去模板得到具有磁性的 ZSM-5/Ni 中空纤维。

2 实验

2.1 实验材料

PVDF 中空纤维微滤膜购自天津膜天科技有限公司,膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$,中空纤维壁厚为 $150\mu\text{m}$,纤维的内/外径分别为 $500\mu\text{m}/800\mu\text{m}$ 。化学试剂均为分析纯,购买后直接使用。

2.2 材料制备

2.2.1 Ni/PVDF纤维的制备

将长约 $0.2\sim 0.4\text{cm}$ 的 PVDF 中空纤维微滤膜在胶态钯^[12]溶液中浸泡 5min,随后在 30g/L 的 NaH_2PO_2 溶液中浸泡 2min 以还原 Pd^{2+} 离子,最后在 100mL/L 的 HCl 溶液中浸泡 3min,每次浸泡后都用蒸馏水冲洗。经过上述处理的 PVDF 纤维置于化学镀液中,在 80°C 下化学镀一定时间后,将镀液抽滤,得到的 Ni/PVDF 纤维用蒸馏水冲洗并浸泡 30min 以除去纤维中残留的镀液,最后将 Ni/PVDF 纤维置于烘箱中在 70°C 下干燥 12h。化学镀液配制如下^[13]:将 4g $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 90mL 的蒸馏水中,依次加入 5.9g $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 2.7g

$\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 3.2g $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 和适量的 KIO_3 溶液,用 $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值为 $8.5\sim 9.0$ 。

2.2.2 ZSM-5/Ni中空纤维的制备

将 Ni/PVDF 纤维置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,加入 ZSM-5 合成液,在一定温度下水热晶化 24h 后取出,用蒸馏水洗后在 70°C 下干燥 12h,得到 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维。典型的 ZSM-5 合成液配制如下^[14]:称取 0.888g 的四丙基溴化铵 (TPABr),在磁力搅拌下溶于 35g 蒸馏水,随后加入 0.666g NaOH ,溶解后再加入 4.166g 正硅酸乙酯 (TEOS),搅拌过夜。铝源通过添加 0.022g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 到合成液中引入。沸石合成液中各组分的摩尔质量比为 $2\text{Na}_2\text{O}:6\text{SiO}_2:x\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{TPABr}:600\text{H}_2\text{O}(x=0\text{ 或 }0.01)$ 。将 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维置于坩埚中,在 550°C 下焙烧 4h,升温速度为 $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$,自然冷却后得到中空 ZSM-5/Ni 纤维。

2.3 样品的表征

采用 Quanta200 扫描电镜 (SEM)(PHIL-IPS) 或 S-3000N 型扫描电镜 (Hitachi) 观察样品的形貌。镀层组成利用能量发散 X 射线检测器 (EDX)(EDAX Genisis) 分析。使用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪 (BRUKER) 分析样品的晶型, $\text{Cu K}\alpha$ 射线,管电压为 40kV ,管电流为 30mA ,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。采用 STA409 型同步热分析仪 (NETZSCH) 对 Ni/PVDF 纤维和 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维进行热重分析, Al_2O_3 坩埚装载样品,空气气氛,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,从室温升温到 800°C 。采用 Lake Shore 7307 振动样品磁强计 (VSM) 测定室温下沸石复合纤维的磁性能。将 ZSM-5/Ni 纤维在 300°C 下热处理 2h 后,采用 BELSORP II 比表面和孔容吸附测定仪在 77K 下用 N_2 吸附-脱附测定 ZSM-5/Ni 纤维的比表面积。

3 结果和讨论

3.1 Ni/PVDF纤维的制备及表征

图 1a 和 1b 所示的分别为 PVDF 中空纤维的外观和断面的 SEM 图像,可以看出 PVDF 中空纤维的表面较粗糙,其内部为中空的海绵状结构。当将其浸泡在胶态钯溶液中活化时,大量的 Pd 粒子吸附在其表面或进入其内部吸附在海绵结构上,其颜色由白色变成褐色。将活化处理后的 PVDF 中空纤维置于镀液中,在 80°C 下化学镀 60min 得到了如图 2a~e 所示的 Ni/PVDF 纤维。图 2a 和 2b 分别为 Ni/PVDF 纤维的全貌和管口的 SEM 图像,可以看

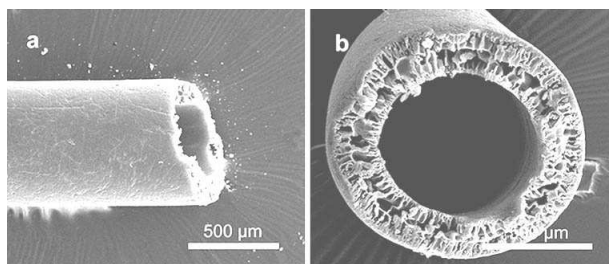


图 1 PVDF 中空纤维外观 a 和断面 b 的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of overview (a) and cross-section (b) of PVDF hollow fibers

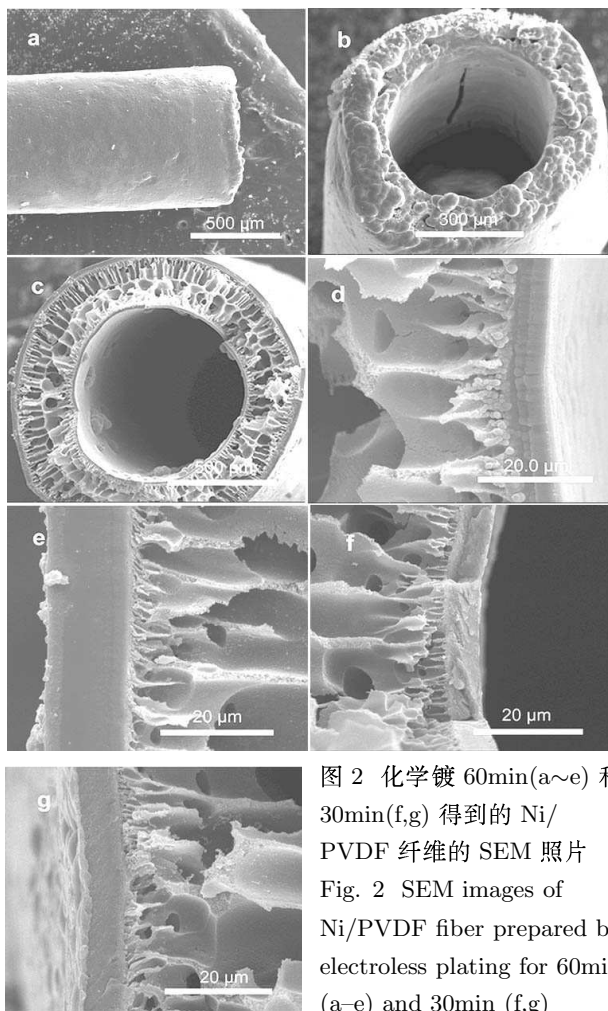


图 2 化学镀 60min(a~e) 和 30min(f,g) 得到的 Ni/PVDF 纤维的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of Ni/PVDF fiber prepared by electroless plating for 60min (a~e) and 30min (f,g)

出化学镀后在 PVDF 中空纤维的表面和管口截面上均负载上一层金属 Ni 镀层. 将 Ni/PVDF 纤维从中间折断以观察其内部结构, 如图 2c~e 所示, 可以看出 PVDF 纤维的海绵状结构在化学镀后仍然保持完整 (图 2c), 其内侧表面 (图 2d) 和外侧表面 (图 2e) 上的镀层厚度分别为 7.8 和 14.5 μm . 为了考察化学镀时间对 PVDF 纤维上 Ni 镀层形成的影响, 将化学镀时间调整为 30min, 得到的 Ni/PVDF 纤维其断面如图 2f,g 所示, 可以看出化学镀时间越短, 其镀层厚度越小, 此时内侧镀层 (图 2f) 和外侧镀层 (图 2g) 厚度分别为 6.7 和 8.6 μm . 上述结果表明

PVDF 中空纤维经过胶态钯活化后进行化学镀, 其表面可负载上一层 Ni-P 合金, 制备出 Ni/PVDF 纤维, 通过调整化学镀的时间, 可以调整 PVDF 纤维表面镀层的厚度.

对化学镀 60min 得到的 Ni/PVDF 纤维镀层组成进行了 EDX 分析 (图 3a), 结果表明镀层中仅含有 P 和 Ni 两种元素, 其中 Ni 含量为 94.66wt%, P 的含量为 5.34wt%, 镀层为 Ni-P 合金层.

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析了 Ni/PVDF 纤维镀层中 Ni 的晶型, 如图 3b 所示, 可见在 2θ 为 44.6° 附近出现了一个底部宽阔而上部尖锐的衍射峰, 说明镀层中的金属 Ni 为纳米晶结构.

3.2 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维的制备及表征

3.2.1 水热处理次数对 Ni/PVDF 纤维表面沸石形成的影响

在 150°C 的水热处理温度下, 对 Ni/PVDF 纤维进行原位水热处理, 每次处理时间为 24h. 图 4a 和 4b 分别为 Ni/PVDF 纤维水热处理一次后得到的 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维全貌和表面的 SEM 图像, 可

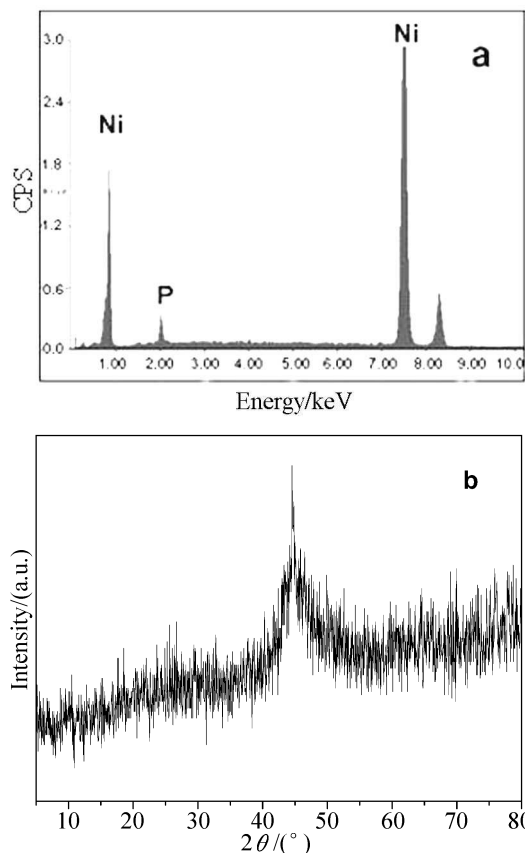


图 3 化学镀 60min 得到的 Ni/PVDF 纤维的 EDX 图谱 (a) 和 XRD 图谱 (b)

Fig. 3 EDX spectrum (a) and XRD pattern (b) of Ni/PVDF fibers prepared by electroless plating for 60min

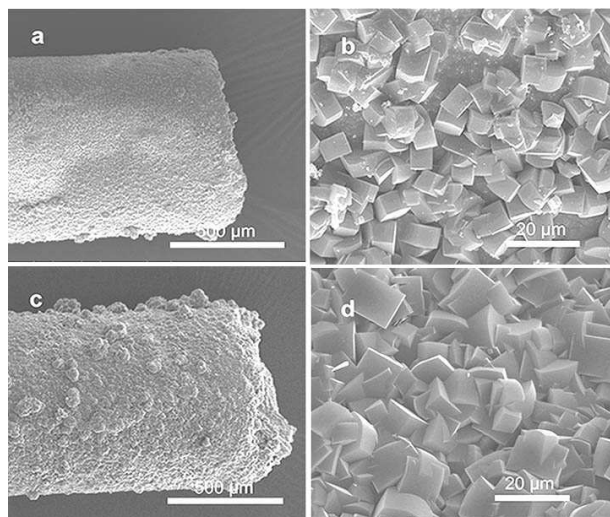


图4 150°C下水热处理24h,一次(a,b)和两次(c,d)得到的ZSM-5/Ni/PVDF纤维的SEM图像

Fig. 4 SEM images of ZSM-5/Ni/PVDF composite fibers prepared by hydrothermal treatment at 150°C for 24h: once (a, b) and twice (c, d)

以看出水热处理一次后,沸石晶体负载在镀层表面,但是没有形成连续致密的沸石层.为得到连续的沸石层,对ZSM-5/Ni/PVDF纤维进行了第二次水热处理,得到的ZSM-5/Ni/PVDF纤维的表面形貌如图4c,d所示,可以看出在Ni/PVDF纤维的镀层表面上形成了一层连续致密的沸石层(图4c),沸石层中的沸石晶体间连接紧密(图4d).上述结果表明随着水热处理次数的增加,纤维表面沉积的沸石晶体间的间隙被随后沉积的晶核和长大的沸石晶体所填充,使沸石层更加致密,从而在镀层表面形成了致密连续的沸石层.因此在随后的Ni/PVDF纤维负载ZSM-5沸石的过程中均水热处理两次以形成致密连续的沸石层.

3.2.2 水热处理温度对Ni/PVDF纤维表面沸石层形成的影响

分别在130、150和165°C下对Ni/PVDF纤维原位水热处理两次,每次处理时间为24h,得到了ZSM-5/Ni/PVDF纤维.图5a、b所示的为130°C下得到的ZSM-5/Ni/PVDF纤维表面和折断后断面的SEM图像,可以观察到在镀层表面上得到了粒径约300~400nm的纳米ZSM-5晶体,纳米ZSM-5晶体间连接不紧密,其沸石层厚度约为3.33μm.图5c、d所示的为150°C下得到的ZSM-5/Ni/PVDF纤维表面和折断后断面的SEM图像,可以看出在纤维表面镀层上形成了由粒径约8~11μm的微米级沸石晶体组成的致密沸石层,其厚度约为8.33μm.图5e、f所示的为165°C下得到的ZSM-5/Ni/PVDF

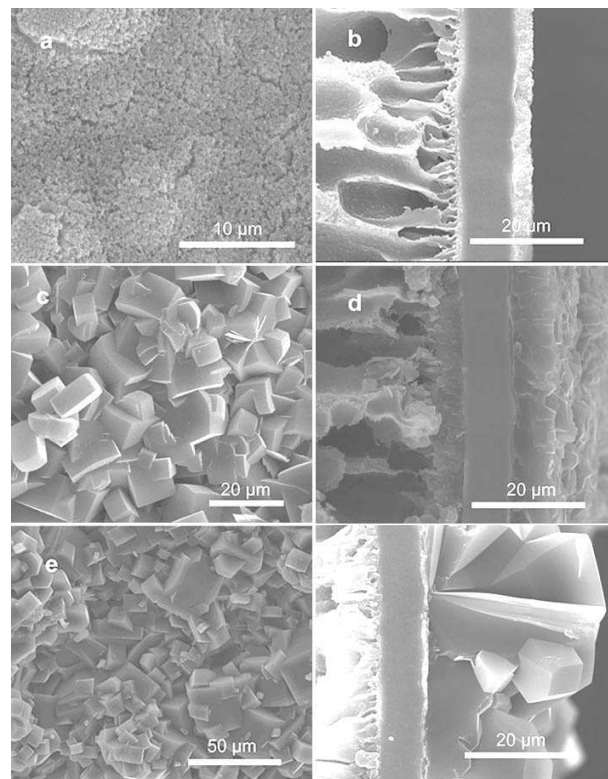


图5 130°C(a,b), 150°C(c,d)和165°C(e,f)下两次水热处理24h后得到的ZSM-5/Ni/PVDF纤维表面和断面的SEM照片

Fig. 5 SEM images of ZSM-5/Ni/PVDF fibers prepared by hydrothermal treatment twice at 130°C (a, b), 150°C (c, d), and 165°C (e, f) for 24h

纤维表面和折断后断面的SEM图像.可以看出在Ni-P镀层上形成由粒径约26μm的沸石晶粒组成的致密连续的ZSM-5沸石层,沸石层厚度约为22.2μm.沸石晶粒和沸石层厚度随水热处理温度的升高而增大,因此通过控制水热处理的温度可控制沸石生长速度,可在纤维镀层表面得到不同粒径的沸石晶体,从而得到不同厚度的沸石层.

3.3 ZSM-5/Ni中空纤维的制备及表征

为了确定模板PVDF去除的温度,分别对Ni/PVDF纤维和ZSM-5/Ni/PVDF纤维进行了热重分析.图6a和6b分别为Ni/PVDF纤维和ZSM-5/Ni/PVDF纤维的失重曲线,可以看出两者在230~460°C的区间内均有明显的失重,加热到460°C后其重量均不再发生变化.此外由于在焙烧温度为250~500°C时沸石孔道内的模板剂分解^[15],因此选择在550°C下焙烧ZSM-5/Ni/PVDF纤维,除去PVDF和沸石合成模板剂,得到ZSM-5/Ni中空纤维.

图7为以化学镀60min得到的Ni/PVDF纤维为模板在150°C下两次水热处理24h得到的ZSM-

5/Ni/PVDF 纤维焙烧产物 ZSM-5/Ni 中空纤维的 SEM 图像, 可以看出焙烧后的 ZSM-5/Ni 中空纤维保持完整 (图 7a), 其管口镀层上也负载有 ZSM-5 沸石晶体, 焙烧没有改变纤维的外形. 将焙烧产物 ZSM-5/Ni 中空纤维折断后观察断面, 发现焙烧除去模板后纤维呈中空结构 (图 7b), ZSM-5 沸石牢固地附着在 Ni 层上 (图 7c、d), 此外 PVDF 纤维的表层孔道内也沉积有 Ni-P 合金, 焙烧后附着在镀层上. 利用 BET 方法在 77K 温度下用 N_2 吸附-脱附测定出上述图 7 中所示的 ZSM-5/Ni 中空纤维的比表面积为 $108 m^2/g$.

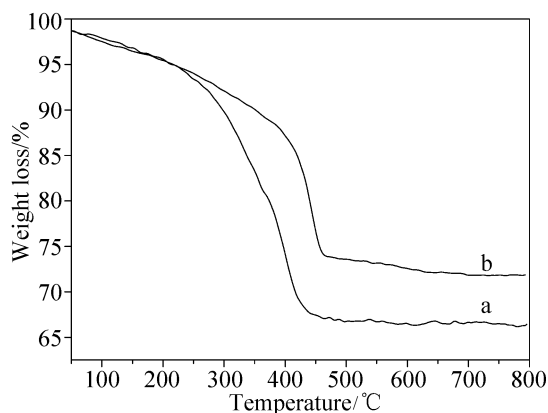


图 6 Ni/PVDF 纤维 (a) 和 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维 (b) 的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of Ni/PVDF fibers (a) and ZSM-5/Ni/PVDF fibers (b)

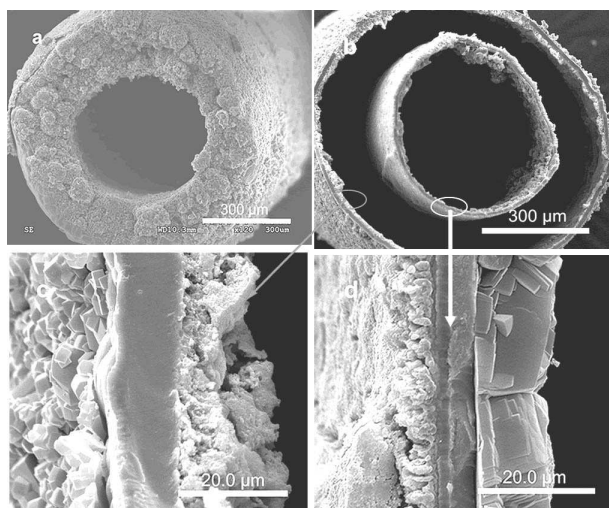


图 7 150°C 下两次水热处理 24h 得到的 ZSM-5/Ni 中空纤维的管口外观 (a) 和断面的外观 (b)、外侧 (c) 和内侧 (d) 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of pipe orifice (a), cross-section (b), outer (c) and inner (d) cross-section of hollow ZSM-5/Ni fiber prepared by hydrothermal treatment twice at 150°C for 24h

图 8a、b 和 c 分别为高温焙烧得到的 Ni 中空纤维、ZSM-5/Ni 中空纤维和 ZSM-5 晶体的 XRD 图谱, 可以看出 ZSM-5/Ni 中空纤维的 XRD 图谱的前半部分 (图 8b) 出现了与 ZSM-5 晶体 (图 8c) 相同的衍射峰, 说明 ZSM-5/Ni 中空纤维表面上 ZSM-5 晶体的存在. Ni 中空纤维的 XRD 图谱 (图 8a) 和 ZSM-5/Ni 中空纤维的 XRD 图谱 (图 8b) 均在 2θ 为 44.6° 、 51.9° 和 76.6° 处出现了金属 Ni 的衍射峰, 说明热处理使纳米晶结构的 Ni 转变为晶态金属镍. 此外还出现了 NiO 和 Ni_3P 的衍射峰, 上述结果说明在热处理后, Ni 与 P 转变为 Ni_3P [16], 镀层表面部分金属 Ni 被氧化为 NiO. 然而 ZSM-5/Ni 中空纤维的 XRD 图谱 (图 8b) 中 NiO 的衍射峰强度非常弱, 说明由于沸石层的覆盖, 被氧化为 NiO 的金属 Ni 较少.

利用振动样品磁强计测定了 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维焙烧前后磁性能的变化. 图 9a 和 9c 分别为化学镀 60min 得到的 Ni/PVDF 纤维在 150°C 下两次水热处理 24h 得到的 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维及其焙烧产物 ZSM-5/Ni 中空纤维的磁滞回线, 结果显示 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维的饱和磁化强度 (M_s) 和矫顽力 (H_c) 分别为 $9.3 A \cdot m^2/kg$ 和 $1.48 kA/m$; 而焙烧后得到的 ZSM-5/Ni 中空纤维的 M_s 和 H_c 分别为 $20.3 A \cdot m^2/kg$ 和 $4.47 kA/m$, 焙烧大大提高了沸石复合纤维的磁性. 这是因为 ZSM-5/Ni/PVDF 纤维经热处理后, 镀层中的磷以磷化物形式析出, 降低了镀层中磷含量, 同时纳米晶的 Ni 变为晶态 Ni, 形成了铁磁相 Ni 从而使纤维磁性提高很多 [12]. 当化学镀时间调整到 30min 时, 得到的 Ni/PVDF 纤维其镀层厚度变小, 以此为模板制备的 ZSM-5/Ni 中

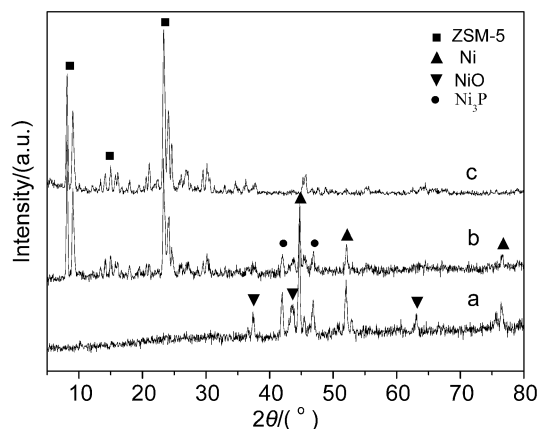


图 8 焙烧后的 Ni 中空纤维 (a)、ZSM-5/Ni 中空纤维 (b) 和 ZSM-5 晶体 (c) 的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of hollow Ni fibers (a), hollow ZSM-5/Ni fibers (b) and ZSM-5 crystals (c)

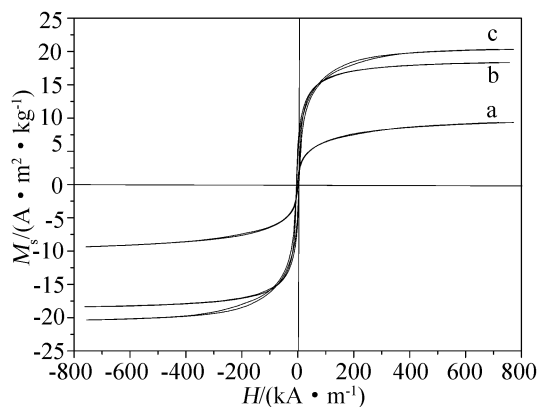


图9 以化学镀60min的Ni/PVDF纤维为模板得到的ZSM-5/Ni/PVDF纤维(a)、化学镀30min(b)和60min(c)得到的相应ZSM-5/Ni中空纤维的磁滞回线(水热处理条件: 150°C, 24h, 两次)

Fig. 9 Magnetization curves of ZSM-5/Ni/PVDF fibers (a) prepared by electroless plating for 60min and hollow ZSM-5/Ni fibers prepared by electroless plating for 30min (b) and 60 min (c), which were obtained through hydrothermal treatment twice at 150°C for 24h

空纤维, 其 M_s 和 H_c 分别为 $18.3\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 $4.46\text{kA}/\text{m}$ (图9b), 说明通过调整化学镀时间, 可以调整ZSM-5/Ni中空纤维的磁性能。

4 结论

以PVDF中空纤维微滤膜为模板, 通过化学镀制备出Ni/PVDF纤维, 再经原位水热合成制备了ZSM-5/Ni/PVDF纤维, 随后焙烧得到ZSM-5/Ni中空纤维。分析结果表明, 控制水热处理温度可以控制镀层表面沸石层厚度和沸石晶粒的大小。ZSM-5/Ni/PVDF纤维经过热处理后磁性有了很大的提

高。通过调整化学镀时间, 可以调整PVDF纤维表面镀层的厚度从而调节控制ZSM-5/Ni中空纤维的磁性能。

参考文献

- [1] Bourlinos A B, Zboril R, Petridis D. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **58** (2): 155–162.
- [2] Schmauke T, Menzel M, Roduner E. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **194** (1–2): 211–225.
- [3] Oliveira L C A, Petkowicz D I, Smaniotto A, et al. *Water Res.*, 2004, **38** (17): 3699–3704.
- [4] Shan W, Yu T, Wang B, et al. *Chem. Mater.*, 2006, **18** (14): 3169–3172.
- [5] Ren N, Yang Y H, Zhang Y H, et al. *J. Catal.*, 2007, **246** (1): 215–222.
- [6] Valtchev V, Schoeman B J, Hedlund J, et al. *Zeolites*, 1996, **17** (5–6): 408–415.
- [7] Song W, Kanthasamy R, Grassian V H, et al. *Chem. Commun.*, 2004, **17**: 1920–1921.
- [8] Liu W W, Zeng C F, Zhang L X, et al. *Materials Mater. Chem. Phys.*, 2007, **103** (2–3): 508–514.
- [9] Zhang B J, Davis S A, Neil H, et al. *Chem. Commun.*, 2000, **9**: 781–782.
- [10] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, et al. *Adv. Mater.*, 2002, **14** (12): 926–929.
- [11] Bouizi Y, Rouleau L, Valtchev V P. *Chem. Mater.*, 2006, **18** (20): 4959–4966.
- [12] 胡文彬, 刘磊, 忤亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术, 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2003. 116–117.
- [13] 杜金红, 苏革, 白朔. 等, 新型炭材料, 2000, **15** (4): 49–53.
- [14] Yan Y S, Davis M E, Gavalas G R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34** (5): 1652–1661.
- [15] Mintova S, Hözl M, Valtchev V, et al. *Chem. Mater.*, 2004, **16** (25): 5452–5459.
- [16] Chen C K, Feng H M, Lin H C, et al. *Thin Solid Films*, 2002, **416** (1–2): 31–37.