

以间苯二酚-甲醛溶胶和 MCM-48 原粉 制备有序介孔炭分子筛

王重庆¹, 宋军¹, 姚建峰¹, 李青¹, 张利雄¹, 刘晓勤¹, 陆现彩²

(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. 南京大学 地球科学系, 南京 210093)

摘要: 以含有机模板的介孔纯硅分子筛 MCM-48 原粉为模板, 以间苯二酚(R)-甲醛溶胶为炭源制备了有序介孔炭分子筛. 考察了 $w(R)/w(\text{MCM-48})$ 和 $w(R)/w(\text{H}_2\text{O})$ 对合成介孔炭分子筛的影响. 产物用 N_2 吸附/脱附、XRD、SEM、TEM 和 TG 等手段进行了表征. 结果表明, $w(R)/w(\text{MCM-48})$ 和 $w(R)/w(\text{H}_2\text{O})$ 对所得到的介孔炭分子筛的有序性和比表面积有较大的影响. 优化的 $w(R)/w(\text{MCM-48})$ 比为 0.50 ~ 0.65, $w(R)/w(\text{H}_2\text{O})$ 比为 0.15 ~ 0.35, 此时, 能形成比表面积大于 $1125\text{m}^2/\text{g}$ 、平均孔径在 2.2 ~ 2.4 nm、具有规则介孔结构的炭分子筛, 且这种炭分子筛具有高的热稳定性.

关键词: 介孔炭分子筛; MCM-48; 间苯二酚; 甲醛

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons Using Resorcinol-Formaldehyde Sol as the Carbon Source and As-synthesized MCM-48 as the Template

WANG Chong-Qing¹, SONG Jun¹, YAO Jian-Feng¹, LI Qing¹, ZHANG Li-Xiong¹,
LIU Xiao-Qin¹, LU Xian-Cai²

(1. State Key Laboratory of Materials - Oriented Chemical Engineering and College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Ordered mesoporous carbons were synthesized by using as-synthesized MCM-48 as the template and resorcinol (R)-formaldehyde sol as the carbon precursor. By changing the molar ratio of resorcinol (R) to template ($w(R)/w(\text{MCM-48})$) and resorcinol (R) to water ($w(R)/w(\text{H}_2\text{O})$), mesoporous carbons with different porosities were produced. The obtained samples were characterized by N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and thermogravimetric analysis. It is found that the optimized $w(R)/w(\text{MCM-48})$ and $w(R)/w(\text{H}_2\text{O})$ ratios are in the range from 0.50 to 0.65 and from 0.15 to 0.35, respectively, and the resulting ordered mesoporous carbons has BET specific surface areas greater than $1125\text{m}^2/\text{g}$, mean pore sizes from 2.2 to 2.4 nm, and high thermal stability.

Key words: mesoporous carbon; MCM-48; resorcinol; formaldehyde

介孔炭分子筛因具有良好的化学惰性、高机械强度、大比表面积和良好导电性等特点, 在吸附和催化等领域具有广泛用途. 近年来, 利用介孔硅分子筛孔结构有序性的特点, 将其作为模板制备有序介孔炭分子筛, 受到人们的广泛关注和深入研究^[1]. 如采用 MCM-48 制得 CMK-1 和 CMK-4 有序介孔炭分子筛^[2-7], 采用 Al-MCM-48 制得 SNU-1^[8,9], 采用 TMS-

MCM-48 制得 C-MSM-H^[10], 采用 SBA-1 制得 CMK-2^[2], 采用 SBA-15 制得 CMK-3/5^[11,12]. 制备介孔炭分子筛可概括为四个主要步骤: (a) 将有机前驱体引入到无机模板的孔内; (b) 使进入孔内的有机前驱体发生缩聚; (c) 炭化所形成的纳米共聚物; (d) 去除无机模板, 得到有序介孔炭分子筛. 在传统的制备过程中, 将有机前驱体引入无机模板的孔内是一个较为复杂

的步骤.它首先需要通过焙烧完全除去介孔硅分子筛孔道中的有机模板,这不仅需要消耗大量能源,也是对昂贵的有机模板的一种浪费,因为用于合成介孔硅分子筛的有机模板通常也是一个很好的炭源.Yoon等^[13]尝试直接使用 MCM-48 原粉为模板,二乙烯基苯为炭源,成功制备了介孔炭分子筛.采用 MCM-48 原粉为模板制备介孔炭分子筛,省去了焙烧有机模板的过程,能节省大量时间、能耗和劳动,从而降低制备介孔炭分子筛的成本.本工作以含有有机模板甲基溴化铵(CTAB)的介孔纯硅分子筛 MCM-48 原粉为模板,以间苯二酚-甲醛溶胶(RF 溶胶)为炭源制备了有序介孔炭分子筛.

1 实验部分

1.1 样品制备

按照文献^[14,15]制备含有有机模板 CTAB 的 MCM-48 原粉,然后将 MCM-48 原粉在 50℃ 下干燥 24h;再将碳酸钠、间苯二酚(R)、甲醛和 MCM-48 原粉按顺序加入去离子水中,搅拌均匀,形成 RF/MCM-48 混合物.固定间苯二酚、甲醛、碳酸钠之间的摩尔比为 1:2:0.14,而水和 MCM-48 的用量为考察量.将 RF/MCM-48 混合物在 85℃ 下老化 3 d 后,在 N₂ 保护下进行炭化,从室温以 5℃/min 升温到 550℃,保温 5h,再以 1℃/min 升温到 800℃,保温 3h,炭化形成的产物(炭/MCM-48)用 40wt% 氢氟酸洗 15h 后去除硅分子筛模板,最后得到有序的介孔炭分子筛.作为对比,其它条件基本不变,采用去除有机模板的 MCM-48 为模板制备了介孔炭分子筛.

1.2 样品的分析表征

样品的比表面积及孔结构的分析在美国麦克公司 ASAP 2000 自动吸附分析仪上进行,以氮气为吸附质,在液氮温度下测定吸附/脱附等温线并计算 BET 比表面积及 BJH 孔径分布.材料的微观结构采用 JSM-6300 扫描电子显微镜观察.透射电镜分析在 JEM-2000 透射电镜上进行,操作电压 160 kV,测试样品在去离子水中超声分散,以炭膜为载体浸入到水中吸附样品颗粒.X 射线衍射分析在德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA.热重(TG)分析在德国 Netzsch 公司的 STA409 热分析仪上进行,在空气中以 10℃/min 从室温升温到 800℃.

2 结果与讨论

2.1 介孔炭分子筛的 XRD 分析

图1为 MCM-48 原粉、焙烧后的 MCM-48、炭/

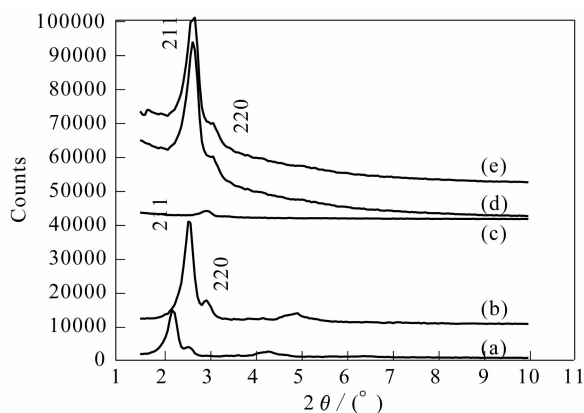


图1 (a) MCM-48 原粉;(b) 焙烧后的 MCM-48;(c) 炭/MCM-48;(d) MCM-48 原粉为模板的介孔炭分子筛;(e) MCM-48 为模板的介孔炭分子的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of unclained MCM-48(a), calcined MCM-48(b), carbon/MCM-48(c), the mesoporous carbon templated with as-synthesized MCM-48(d) and the mesoporous carbon templated with calcined MCM-48(e)

MCM-48、MCM-48 原粉为模板的介孔炭分子筛和 MCM-48 为模板的介孔炭分子筛的 XRD 图谱.其中炭/MCM-48 和介孔炭分子筛采用 $w(R)/w(MCM-48) = 0.55$ 和 $w(R)/w(H_2O) = 0.25$ 的比例制备.由图1可以看出,MCM-48 原粉和焙烧后结构都很理想.焙烧后的 MCM-48 的 XRD 衍射峰强度远高于 MCM-48 原粉的衍射峰,在 2.64° 有一个强而窄的衍射峰,与 MCM-48 原粉相比较,其衍射角度有一定偏移,这是因为在焙烧过程中硅分子框架会收缩.对于炭/MCM-48 没有看到明显的 XRD 衍射峰,表明炭基本上填满了 MCM-48 孔道.以 MCM-48 原粉和以去除有机模板 CTAB 的 MCM-48 为模板制备的介孔炭分子筛的 XRD 图谱,在归属于 (211) 处有很强的衍射峰,(220) 的衍射峰隐约可见,但在 3.5° 以后衍射峰完全消失.与文献^[5]中的通过 CVD 法使乙炔气在模板 MCM-48 上沉积制备的介孔炭 CMK-4 的 XRD 图谱类似.与文献^[13]中同样以 MCM-48 原粉为模板、二乙烯基苯为炭源制备的介孔炭不同,没有出现 (110) 的衍射峰.

2.2 制备条件考察

2.2.1 间苯二酚与 MCM-48 的质量比对产物的影响

固定间苯二酚与水的质量比为 $w(R)/w(H_2O) = 0.25$,将间苯二酚与干燥的 MCM-48 原粉按不同的质量比制备炭分子筛,所得产物的 XRD 图见图2.由图中可以看出,当 $w(R)/w(MCM-48)$ 为 0.50 ~ 0.70 时,样品均具有小角度 XRD 衍射峰,表明产物为介孔炭分子筛.图3列出了不同 $w(R)/w(MCM-48)$ 时制备的介孔炭分子筛的 BET 比表面积,当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.45$ 时,炭分子筛的比表面积为 983m²/g;当增大

$w(R)/w(MCM-48) = 0.50$ 时,炭分子筛的比表面积增加到 $1200\text{m}^2/\text{g}$;当继续增大 $w(R)/w(MCM-48)$ 到 $0.55 \sim 0.60$ 时,炭分子筛的比表面积增加到 $1422 \sim 1631\text{m}^2/\text{g}$;随着 $w(R)/w(MCM-48)$ 继续增大,炭分子筛的比表面积开始下降;当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.70$ 时,炭分子筛的比表面积下降到 $1021\text{m}^2/\text{g}$. 所以,用这种方法制备介孔炭分子筛,当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.50 \sim 0.65$ 时,介孔炭分子筛具有较大的比表面积(图 3). 若 MCM-48 的加入量过少($w(R)/w(MCM-48) > 0.65$),MCM-48 模板外有大量无定型的死炭生成^[16],导致制备的炭分子筛比表面积不高;若 MCM-48 的量太多($w(R)/w(MCM-48) < 0.5$),MCM-48 的孔不能均匀的被有机前驱体充满,去除模板后会产生不均匀的孔及形成大孔,使产物的比表面积降低. 对比炭分子筛的 XRD 图(图 2)和比表面积(图 3)还可以发现,当炭分子筛的 XRD 峰强度较强时,其对应的比表面积也较高.

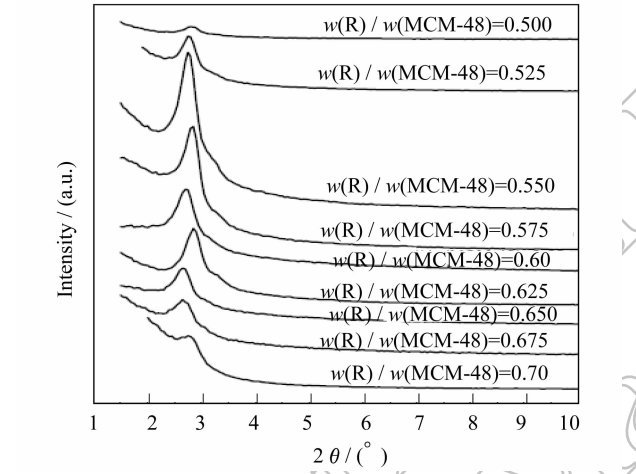


图 2 不同 $w(R)/w(MCM-48)$ 时制备的炭分子筛 XRD 图谱 ($w(R)/w(H_2O) = 0.25$)

Fig. 2 XRD patterns of mesoporous carbons synthesized with different weight ratios of R to MCM-48 ($w(R)/w(H_2O) = 0.25$)

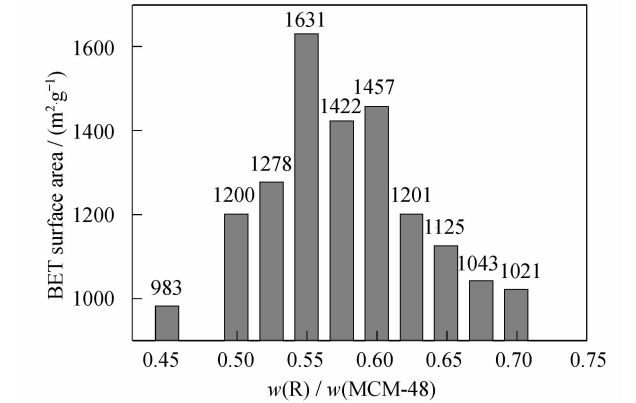


图 3 不同 $w(R)/w(MCM-48)$ 时制备的炭分子筛的 BET 比表面积 ($w(R)/w(H_2O) = 0.25$)

Fig. 3 BET surface areas of mesoporous carbons synthesized with different weight ratios of R to MCM-48 ($w(R)/w(H_2O) = 0.25$)

值得注意的是 MCM-48 原粉中有机模板 CTAB 对形成炭分子筛贡献较大. 以 $w(R)/w(MCM-48) = 0.525$ 所制得的炭分子筛为例,由热重分析可知, MCM-48 原粉在空气中焙烧残留量为 42.9% ,在氮气中焙烧残留量为 49.2% , RF/MCM-48 在氮气中焙烧残留量为 64.6% ,由计算可得,炭分子筛中的炭 29% 来源于有机模板 CTAB, 71% 来源于 RF 溶胶. 这与 Yoon 等^[13] 用类似的方法制备的炭分子筛,其中约 $12\% \sim 30\%$ 的炭来源于有机模板相一致.

2.2.2 间苯二酚与水的质量比对产物的影响

当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.525$ 时,考察了 $w(R)/w(H_2O)$ 为 $0.25 \sim 1.00$ 对介孔炭分子筛结构的影响. 图 4 为对应样品的 XRD 图谱. 可以看出,当 $w(R)/w(H_2O)$ 为 $0.25 \sim 0.35$ 时,介孔炭分子筛的 XRD 衍射峰强度都较强,其比表面积也较大,为 $1278 \sim 1618\text{m}^2/\text{g}$;当 $w(R)/w(H_2O) = 1.0$ 时,所得的炭分子筛的 XRD 衍射峰变弱,其比表面积减小到 $433\text{m}^2/\text{g}$. 同样,当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.55$ 时, $w(R)/w(H_2O)$ 为 $0.15 \sim 0.25$ 时制备的介孔炭分子筛具有较强的 XRD 衍射峰(图 5) 和较大的比表面积 ($1247 \sim 1631\text{m}^2/\text{g}$);当 $w(R)/w(H_2O) = 1.0$ 时,所得炭分子筛的 XRD 衍射峰变得很弱,其比表面积降到 $534\text{m}^2/\text{g}$. 在制备炭分子筛时,因没有烧除 MCM-48 原粉中的有机模板 CTAB, CTAB 在水溶液中会形成球状微腔, RF 溶胶则因 CTAB 的活性作用而进入其微腔,聚合后填充在 MCM-48 的孔道,经炭化、去除 MCM-48 模板,就可以得到介孔炭分子筛^[16]. 当溶液中水量过少 ($w(R)/w(H_2O) = 1.0$) 时,抑制了 RF 胶粒与 CTAB 的相互作用, RF 进入 MCM-48 孔道的量变少,从而影响了最后制备的炭分子筛的结构.

2.2.3 炭化温度对产物的影响

采用 $w(R)/w(MCM-48) = 0.525$ 和 $w(R)/w(H_2O) = 0.25$ 时制备的炭分子筛,考察了炭化温度对产物的影响.

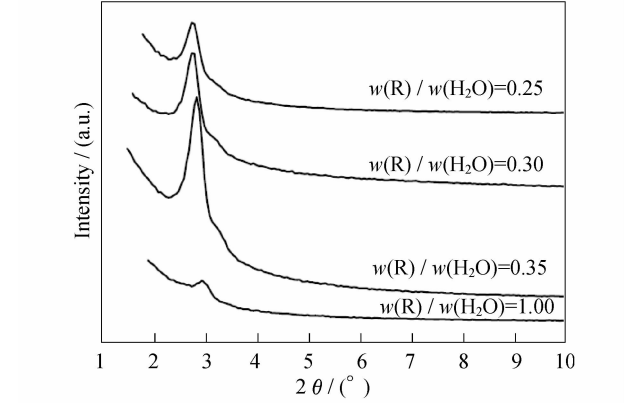


图 4 当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.525$ 时,不同 $w(R)/w(H_2O)$ 时制备的炭分子筛的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of mesoporous carbons synthesized with different ratios of R to H_2O , $w(R)/w(MCM-48) = 0.525$

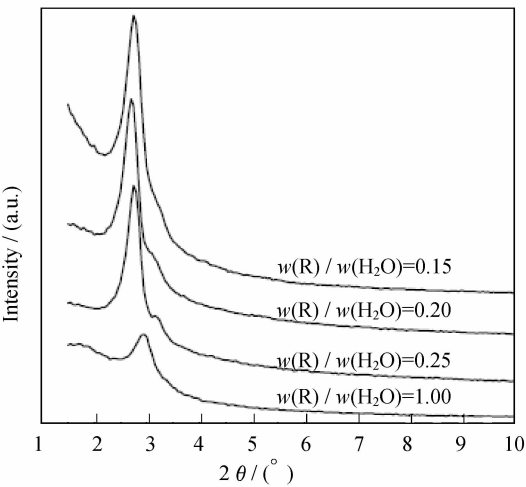


图 5 当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.55$ 时,不同 $w(R)/w(H_2O)$ 时制备的炭分子筛的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of mesoporous carbons synthesized with different ratios of R to H_2O , $w(R)/w(MCM-48) = 0.55$

$w(H_2O) = 0.3$ 制备的样品为考察对象,分别在 750、800 和 850℃ 下进行炭化并保温 3h. 当炭化温度为 750℃ 时,介孔炭分子筛的比表面积为 $1039\text{m}^2/\text{g}$;当炭化温度为 800℃ 时,炭分子筛的比表面积最大,为 $1618\text{m}^2/\text{g}$;当继续升高炭化温度到 850℃ 时,炭分子筛的比表面积又下降到 $956\text{m}^2/\text{g}$. 炭化温度较低时,炭化没有完成^[17],导致炭分子筛的比表面积较低;炭化温度过高(850℃)时,可能是因为炭分子筛孔道的收缩而降低了它的比表面积.

2.3 炭分子筛的热稳定性

通过以上研究,确定了优化条件制备介孔炭分子筛. 实验对采用 $w(R)/w(MCM-48) = 0.55$ 和 $w(R)/w(H_2O) = 0.25$ 制备的介孔炭分子筛进行了热稳定性分析. 图 6 显示了介孔炭分子筛在空气中的 TG 图,在 500℃ 以前,炭分子筛没有失重,表明这种炭分子筛的热稳定性较高;在 500 ~ 600℃,炭分子筛在空气中完全分解. 比以蔗糖为炭源, MCM-48 为模板制备的炭分子筛(分解温度为 450 ~ 550℃)^[2] 的热稳定性高;与以 MSU-H 为模板制备的炭分子筛(分解温度为 500 ~ 650℃)^[18] 的热稳定性相似.

2.4 炭分子筛的形貌及孔分布

图 7 是采用 $w(R)/w(MCM-48) = 0.50$ 和 $w(R)/w(H_2O) = 0.20$ 制备的炭分子筛的 SEM 和 TEM 照片,从 SEM 图中可以看出炭分子筛的表观形貌类似于模板 MCM-48 的形态^[19]. 而 TEM 照片显示了介孔炭分子筛具有均一、平行、条状的空间结构形式(图 7(b)中非条状不规整处为炭膜载体),照片上量取的条状间距约为 2.3nm. 由 TEM 结果可以证明炭分子筛具有规则的介孔结构. 图 8 为焙烧的 MCM-48、MCM-48

原粉为模板制备的介孔炭分子筛和 MCM-48 为模板制备的介孔炭分子筛 ($w(R)/w(MCM-48) =$

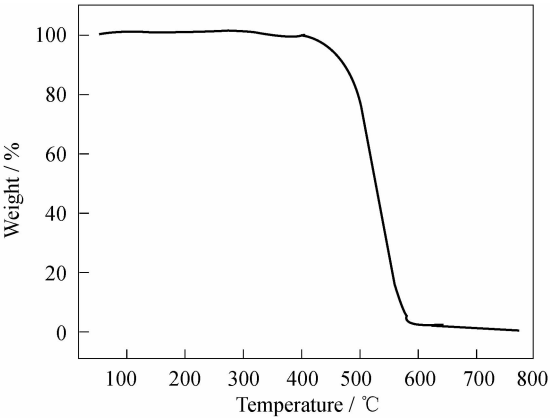


图 6 炭分子筛的 TG 曲线 ($w(R)/w(MCM-48) = 0.55, w(R)/w(H_2O) = 0.25$)

Fig. 6 TG curve of the mesoporous carbon prepared with $w(R)/w(MCM-48) = 0.55$ and $w(R)/w(H_2O) = 0.25$

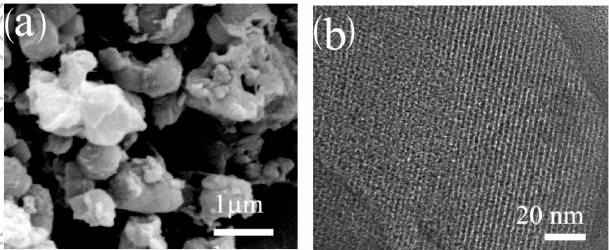


图 7 炭分子筛的 (a) SEM 和 (b) TEM 照片 ($w(R)/w(MCM-48) = 0.50, w(R)/w(H_2O) = 0.20$)

Fig. 7 (a) SEM and (b) TEM images of the mesoporous carbon prepared with $w(R)/w(MCM-48) = 0.50$ and $w(R)/w(H_2O) = 0.20$

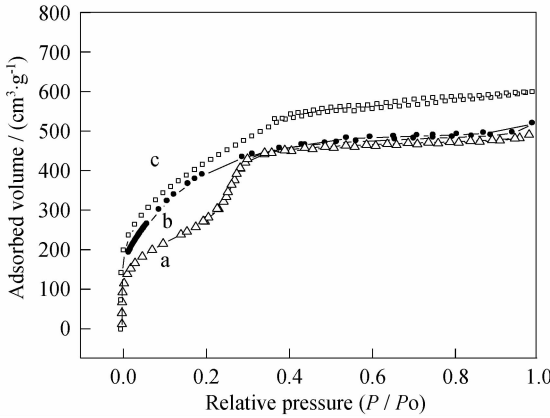


图 8 MCM-48 (a), MCM-48 原粉为模板的炭分子筛(b)和 MCM-48 为模板的炭分子筛的氮气吸附/脱附等温线(c)

Fig. 8 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the MCM-48 (a), the mesoporous carbon templated with as-synthesized MCM-48(b) and the mesoporous carbon templated with calcined MCM-48(c)

0.575, $w(R)/w(H_2O) = 0.20$) 的 N_2 吸附/脱附等温线图. 从图中可以看到, 在低压部分, 两种炭分子筛的吸附量均大于 MCM-48 的吸附量, 表明炭分子筛具有较大的微孔体积. 在相对压力大于 0.45 处出现了一个滞后环, 表明有介孔的存在. 以 MCM-48 为模板制备的炭分子筛的吸附量大于以 MCM-48 原粉为模板的介孔炭分子筛的吸附量, 可能是因为 MCM-48 原粉中的有机模板剂 CTAB 形成的炭的孔结构不同. 根据吸附/脱附等温线由 BJH 方法计算出的平均介孔孔径比较相近, 焙烧后 MCM-48、MCM-48 原粉为模板制备的介孔炭分子筛和 MCM-48 为模板制备的介孔炭分子筛的孔径分别为 2.6、2.3 和 2.4 nm, 比表面积分别为 998、1515 和 1615 m^2/g , 孔容分别为 0.76、0.96、1.00 cm^3/g . 是否去除 MCM-48 的模板剂 CTAB 对制备的炭分子筛在孔的大小、孔容、比表面等方面没有明显的影响, 与文献[13]中同样以 MCM-48 原粉为模板、二乙烯基苯为炭源制备的介孔炭的孔结构基本一致, 对于 $w(R)/w(H_2O) = 0.25$, 不同 $w(R)/w(MCM-48)$ 制备的炭分子筛也进行了 N_2 吸附/脱附和孔径分布测试. 它们都有与图 8 相似的吸附/脱附等温线, 而炭分子筛的平均孔径略有差别: 当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.50$ 时, 其平均孔径约为 2.2 nm; 当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.55$ 时, 其平均孔径约为 2.7 nm; 当 $w(R)/w(MCM-48) = 0.60$ 时, 其平均孔径约为 2.4 nm.

2.5 讨论

以介孔纯硅分子筛 MCM-48 原粉为模板、以间苯二酚—甲醛溶胶(RF 溶胶)为炭源制备了有序介孔炭分子筛. 结果表明, 采用含有机模板剂的 MCM-48 原粉为模板制备有序介孔炭分子筛, 省去了焙烧有机模板的过程, 节省了大量时间、能耗和劳动, 从而降低了制备有序介孔炭分子筛的成本, 是一条更简单可行的制备有序介孔炭分子筛的新方法, 所制备的介孔炭分子筛在脱除无机模板硅分子筛后, 显示了很强的 XRD 衍射峰, 结合 TEM 表征, 表明其具有高度的有序性, 即所制备的炭分子筛具有单周期性的孔结构, 这与目前文献报道的双周期结构不同. 文献报道的均是设法将有机前驱体引入焙烧过的模板分子筛的孔内, 然后炭化, 再洗脱模板, 无机模板的孔壁即炭分子筛的孔道, 而本文认为以 RF 有机体与 MCM-48 原粉制备介孔炭分子筛, MCM-48 原粉几乎没有孔隙, 有机前驱体进入模板分子筛的孔内可能是由于 RF 粒子的形成和聚合的作用, 以及 CTAB 与 RF 溶胶粒子之间的相互作用的结果.

间苯二酚与甲醛在碳酸钠的催化作用下形成单/多元羟甲基间苯二酚, 这一步是加成反应, 速度快; 第二步是缩聚反应, 发生在中间体羟甲基 ($-CH_2OH$) 和苯环上未被取代的位置之间, 以及两个羟甲基之间, 分

别形成以亚甲基键 ($-CH_2-$ 和亚甲基醚键 ($-CH_2OCH_2-$ 连接的基元胶体颗粒, 在这些基元胶体颗粒中, 小颗粒的溶解能力比大颗粒强, 易于溶解而使大颗粒继续生长成团簇, 团簇进一步缩聚最终形成网络状体型聚合物, 即 RF 凝胶. RF 单体溶于水, 随后会在水中通过布朗运动形成 RF 粒子, 布朗运动的时间越长, 则形成的 RF 粒子粒径越大. 制备炭分子筛时, 将甲醛加入到间苯二酚的水溶液中, 搅拌一定时间后加入预合成的 MCM-48 原粉, 此时 RF 单质分子刚刚开始形成. 预合成的 MCM-48 中的有机模板 CTAB 在制备炭分子筛的过程中起到两个作用, 首先是合成硅分子筛的有机模板, 其次作为 RF 依附的模板^[16].

CTAB 在水中具有球状微腔, RF 单质粒子因 CTAB 分子的活性作用, 进入其微腔并通过 CTAB 的表面活性作用仍可与外面的 RF 粒子相互连接而聚合. 这说明 RF 粒子通过进入 CTAB 的微腔, 实际进入了硅分子筛 MCM-48 的结构及内部, 并且进入模板内的 RF 粒子间仍可相互聚合, 并通过聚合使硅分子筛外表面还被包裹了 RF 有机前驱体, 经炭化、去除 MCM-48 模板, 就可以得到介孔炭分子筛.

3 结论

以介孔纯硅分子筛 MCM-48 原粉为模板, 以间苯二酚—甲醛溶胶为炭源制备了热稳定性高的介孔炭分子筛. 不同 $w(R)/w(MCM-48)$ 时, 所制备的介孔炭分子筛的比表面积和介孔有序性不同: 当 $w(R)/w(MCM-48) < 0.50$ 或 > 0.65 时, RF 溶胶量过少或过多会导致炭分子筛的比表面积降低; 而当 $w(R)/w(MCM-48)$ 为 0.50 ~ 0.65 时, 介孔炭分子筛的比表面积大于 1125 m^2/g . 同样, 不同 $w(R)/w(H_2O)$ 对合成介孔炭分子筛也有影响, $w(R)/w(H_2O)$ 为 0.15 ~ 0.35 时, 有利于高比表面积的介孔炭分子筛的形成; 水量过少时 ($w(R)/w(H_2O) = 1$) 会影响 RF 溶胶进入 MCM-48 孔道, 而导致炭分子筛比表面积的下降. 因此, 使用 MCM-48 原粉为模板, RF 溶胶为炭源制备介孔炭分子筛, 可以通过改变 $w(R)/w(MCM-48)$ 或 $w(R)/w(H_2O)$ 而得到性质有差异的炭分子筛.

参考文献:

- [1] Lee J, Han S J, Hyeon T. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14** (4): 478-486.
- [2] Ryoo R, Joo S H, Jun S. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103** (37): 7743-7746.
- [3] Ryoo R, Joo S H, Kruk M. *Adv. Mater.*, 2001, **13** (9): 677-681.
- [4] Joo S H, Jun S, Ryoo R. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **44-45**: 153-158.

- [5] Kaneda M, Tsubakiyama T, Carlsson A, *et al.* *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106** (6): 1256-1266.
- [6] 黄莉,王重庆,李青,等. 林产业化学与工业, 2007, **27** (2): 57-61.
- [7] 曾昌凤,李青,王重庆,等. 林产业化学与工业, 2007, **27** (3): 87-92.
- [8] Lee J, Yoon S, Hyeon T, *et al.* *Chem. Commun.*, 1999: 2177-2178.
- [9] Yoon S B, Kim J Y, Yu J S. *Chem. Commun.*, 2001: 559-560.
- [10] Lee J, Yoon S, Oh S M, *et al.* *Adv. Mater.*, 2000, **12** (5): 359-362.
- [11] Parmentier J, Saadhallah S, Reda M, *et al.* *J. Phys. Chem. Solids.*, 2004, **65** (2-3): 139-146.
- [12] Anhui L, Kiefer A, Schmidt W, *et al.* *Chem. Mater.*, 2004, **16** (1), 100-103.
- [13] Yoon S B, Kim J Y, Yu J S. *Chem. Commun.*, 2002: 1536-1537.
- [14] 蔡强,张慧波,林文勇,等. 高等学校化学学报, 1999, **20** (5): 675-678.
- [15] 王冬林,李青,曾昌凤,等. 南京工业大学学报, 2006, **28** (1): 89-92.
- [16] Lee K T, Oh S M. *Chem. Commun.*, 2002: 2722-2733.
- [17] Tanaka S, Nishiyama N, Egashira Y, *et al.* *Chem. Commun.*, 2005: 2125-2127.
- [18] Kim S, Pinnavaia T J. *Chem. Commun.*, 2001: 2418-2419.
- [19] Sayari A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **122** (22): 6504-6505.

Journal of Inorganic
Materials