

氮掺杂有序介孔碳的研究进展

刘云朋, 周 洁, 李中坚, 雷乐成*

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 生物质化工教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:总结了氮掺杂有序介孔碳不同的制备方法, 分析了各种制备方法的优缺点, 研究了掺氮有序介孔碳在吸附分离、电化学和催化等领域的应用, 指出了当前制备掺氮有序介孔碳存在的问题, 并对掺氮有序介孔碳的发展方向及应用进行了展望。

关键词:氮掺杂; 有序介孔碳; 吸附分离; 电化学; 催化

中图分类号: TQ127.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0019-04

Research progress of N-doped ordered mesoporous carbon

LIU Yun-peng, ZHOU Jie, LI Zhong-jian, LEI Le-cheng*

(Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering, Ministry of Education, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Different preparation methods for the N-doped ordered mesoporous carbon are summarized. The advantages and disadvantages of the different preparation methods are analyzed. The applications of the N-doped ordered mesoporous carbon in fields of adsorption separation, electrochemistry and catalysis are studied. The problems existing in the current preparation methods are also pointed out. The development direction and applications of the N-doped ordered mesoporous carbon in the future are prospected in the end.

Key words: N-doped; ordered mesoporous carbon; adsorption separation; electrochemistry; catalysis

有序介孔碳是一种孔道排列有序, 孔径介于 2~50 nm 的碳材料, 因具有有序的孔道结构、较高的比表面积、较大的孔容和丰富的介观结构, 已在吸附分离、超级电容、储能材料、催化剂载体、药物传输与缓释等领域展现出重要的应用价值。1999年, Ryoo等^[1]首次利用模板 MCN-48 合成了有序介孔碳, 2005年, 复旦大学赵东元课题组的 Meng等^[2]以三嵌段共聚物 F127 为结构导向剂, 以低分子质量 (200~500) 的酚醛树脂为碳源, 通过 EISA 过程在氮气保护下碳化得到有序介孔碳, 此后相继合成出不同结构与形貌的有序介孔碳, 比如单晶球形、棒状、纤维状薄膜等。但是有序介孔碳的化学反应活性不高和稳定性较高等缺点限制了它的实际应用。因此, 对有序介孔碳进行改性成为有序介孔碳领域研究的热点内容。

有序介孔碳改性的目的是在有序介孔碳表面或者骨架中引入所需要的官能团与杂原子, 改变有序介孔碳的表面性质。在有序介孔碳表面与骨架引入氮杂原子是有序介孔碳主要改性方法之一。有序介孔碳中引入氮原子可以改善材料的浸润性、生物兼容性和导电性。He等^[3]制备的掺氮有序介孔碳对阴离子染料具有良好的吸附效果。Wang等^[4]将聚

苯胺和有序介孔碳复合, 有效地提高了有序介孔碳的电容。由于氮掺杂使得有序介孔碳具有更优良的性能, 本文中基于文献报道的氮掺杂有序介孔碳的研究进展, 重点评述了近几年掺氮有序介孔碳的制备方法及其相关应用, 并展望了其未来发展趋势。

1 掺氮有序介孔碳的制备

在有序介孔碳中引入含氮功能基团的方法众多, 可笼统地分为直接合成法与后处理法。直接合成法包括硬模板法和软模板法。后处理功能化的范围非常广, 主要包括干法与湿法化学修饰^[5]。

1.1 直接合成法

直接合成法主要是在合成碳材料的初始, 引入带有氮杂原子的特殊前驱体, 经过聚合碳化后, 氮杂原子进入碳材料的表面或骨架。依据制备掺氮有序介孔碳的模板类型不同, 可以将直接合成法分为硬模板法和软模板法。

1.1.1 硬模板法

硬模板法是使用具有固定介观结构的多孔固体材料为模板, 前驱体浸渍在限制空间内组装, 碳化成型的制备方法。掺氮有序介孔碳的硬模板法制备主要是采用含氮碳源为前驱体, 分子筛为模板, 氮杂原

收稿日期: 2014-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1162128)

作者简介: 刘云朋 (1989-), 男, 硕士生; 雷乐成 (1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水处理高级氧化技术、微污染源水的深度处理和污水资源化及回用技术研究, 通讯联系人, 0571-87952525, lablei@zju.edu.cn。

子在碳化过程中进入碳材料的表面或骨架。

Lu 等^[6]首次报道了掺氮有序介孔碳的合成。他们利用 SBA-15 为模板中, 丙烯腈为前驱体, AIBN 引发其自由基聚合后在 SBA-15 孔道内填充聚丙烯腈, 在 200 ~ 250℃ 空气下稳定后, 在惰性气体氛围 800 ~ 1 100℃ 碳化, 去除模板便可得到掺氮有序介孔碳, 其中氮的摩尔分数在 4% ~ 15% 可调节。X 射线光电子能谱表明, 氮元素在材料中主要以吡啶氮和吡咯氮的形式存在。Lei 等^[7]以 SBA-15 为模板、苯胺为氮源, 待苯胺均匀浸渍在 SBA-15 上后, 加入过硫酸铵, 使得苯胺在 SBA-15 孔道内聚合, 然后在不同温度条件下煅烧, 得到含氮量不同的掺氮有序介孔碳。Liu 等^[8]则以对苯二胺为含氮碳源, 用过硫酸铵氧化聚合, 在 70 ~ 100℃ 条件下聚合, 最后所得的掺氮有序介孔碳的孔径在 3.43 ~ 4.15 nm 可调, 调节过硫酸铵和对苯二胺的配比, 可以改变有序介孔碳的氮含量, 他们认为, 在温度 80℃, 对苯二胺与过硫酸铵的摩尔比为 1.5 时, 聚合碳化后得到的氮掺杂有序介孔碳的含氮量最高, 有序性最好。

在制备掺氮有序介孔碳的研究中, 有序介孔碳的高含氮量的制备方法一直是研究者关注的重点。在这方面, Vinu 等做了一系列工作, 他们利用 SBA-15^[9]、SBA-16^[10] 或 IBN-4^[11] 等为模板, 乙二胺和四氯化碳为前驱体, 通过调节二者的比例, 可调控最终有序介孔碳的孔性质和氮含量, 将掺氮有序介孔碳的碳氮摩尔比从 4.3 ~ 3.3 提高到 2.3。这种高氮含量的有序介孔碳中胺和亚胺的存在使它们对金属离子具有很高的亲和性配位作用。最近, Vinu 课题组的 Talapaneni 等^[12]用氨基胍盐酸盐作为前驱体, SBA-15 为模板, 制备出高含氮量的有序介孔碳 MCN-4, 其氮碳的摩尔比较 C_3N_4 的理论摩尔比还高。

通常在直接合成法中, 除了直接使用含氮官能团的前驱体, 对模板的功能化也能很好地促进有序介孔碳上氮的掺杂。Yang 等^[13]在模板 SBA-15 上负载 $FeCl_3$ 作为氧化剂, 吡咯单体为氮源, 吡咯蒸气进入 SBA-15 孔道, 在 $FeCl_3$ 氧化作用下聚合成聚吡咯, 然后在高温碳化, 去除模板和 $FeCl_3$ 后得到大孔容、高比表面积和部分石墨化的含氮质量分数约为 5.5% 的掺氮有序介孔碳。Fuertes 等^[14]和 Lezanska 等^[15]也采用吡咯单体制备了氮掺杂的有序介孔碳。Liu 等^[16]先将含氮官能团的化合物 TPTAC 嫁接在模板 SBA-15 上, 然后将糠醇和氯铂酸浸渍在

模板上, 高温煅烧碳化去除模板后得到 Pt-OMCN_x, 因为氮杂原子的加入, 铂能够均匀地分散在掺氮的有序介孔碳上, 表现出良好的催化性能。

1.1.2 软模板法

软模板法是采用有机超分子作为模板剂, 与碳源之间具有较强的相互作用, 可合成不同形貌与结构的掺氮有序介孔碳, 此法具有很好的可控性与可操作性, 具有很好的应用前景。

Zhao 课题组的 Yang 等^[17]以低分子质量的尿素-苯酚-甲醛树脂 (UPF) 为前驱体, 三嵌段共聚物 (F127) 为模板导向剂, 通过分子间的氢键作用力分子自组装成不同形状的有序结构, 一段时间的热聚, 在 380℃ 条件下煅烧得到所需的掺氮有序介孔碳基聚合物, 改变 UPF 与 F127 的摩尔比可以改变所得有序介孔碳基聚合物的结构与形貌。笔者所在课题组以三嵌段共聚物 F127 为模板导向剂, 低聚氰胺树脂为碳源, 正硅酸乙酯为扩孔剂, 溶液挥发自组装的方法制备出比表面积大、孔容大的掺氮有序介孔碳。该方法主要是制备流程简单, 但是制备的掺氮有序介孔碳的氮含量偏低。

综上所述, 以硬模板法合成有序介孔碳的报道较多, 氮掺杂前驱体的选择相当丰富, 方法也比较成熟。相对而言, 利用软模板法合成碳材料的过程中, 可选择的氮源较少, 氮原子的引入相对很困难, 相关的报道也比较少见。这是因为在软模板法合成介孔碳材料时, 更换或部分引入一种新的前驱体之后, 很难保证自组装协同进行, 很可能得不到有序的介观结构。软模板法氮掺杂的研究还有很大的研究空间。

1.2 后处理法

后处理法就是利用一些物理或者化学的方法, 在已经制备好的有序介孔碳上进行表面的功能改性, 引入所需要的含氮官能团。依据不同的改性方法, 又将后处理法大致分为干法修饰和湿法修饰。

1.2.1 干法修饰

干法修饰在反应过程中不涉及溶剂的利用, 主要是将碳材料直接暴露在功能性气氛下高温处理。将有序介孔碳改性为掺氮有序介孔碳的功能性气体通常有氨气、可分解气化的三聚氰胺和尿素等。

He 等^[3]将制备好的 CMK-3 置于 1 173 K 高温条件下, 在通入氨气的条件下煅烧 45 min, 获得氮质量分数为 4.07% 的掺氮有序介孔碳, 高温处理后, 掺氮有序介孔碳材料表面含有 2.44% 的氮原子, 氮原子都以吡啶氮和芳香胺的形态存在, 这些氮原子

的引入有效地提高了介孔碳对染料的吸附效果。Dai 课题组^[18]在 950 ~ 1 050℃ 高温下,通入氮气煅烧有序介孔碳,成功地在有序介孔碳上引入了较高的氮含量(质量分数 3.6% ~ 6.0%)。引入的氮主要以吡啶和石墨的形式存在,该材料在电化学氧化还原反应中具有良好的催化活性。Seredych 等^[19]将碳材料置于三聚氰胺和尿素的氛围中于 450℃ 和 900℃ 下煅烧,成功引入了质量分数 2.9% ~ 20.5% 的氮含量。

1.2.2 湿法修饰

湿法修饰是指将碳材料浸渍在功能化分子的溶液中,通过某种化学反应直接嫁接上一定的表面基团,湿法修饰主要包括湿法氧化嫁接和重氮化学还原嫁接等。

陈田等^[20]用软模板法制备出有序介孔碳,用硝酸氧化后,再用 SOCl_2 氯化,最后用乙二胺胺化,最后获得孔道有序、表面嫁接有氨基的氮掺杂有序介孔碳,并用于对重金属离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的选择性等温吸附,通过改变乙二胺的量来研究胺基接枝量对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 选择性吸附的影响。通常,典型的湿法氧化嫁接都要用多元胺化合物,先用硝酸或者硫酸对有序介孔碳氧化,然后和氨水^[21]反应,或者与多元胺^[22]反应,最后得到所需要的掺氮有序介孔碳。1992 年 M. Delamar 首先在碳材料表面用重氮化学还原嫁接的方法成功嫁接重氮化合物。而 Li 等^[23]则在有序介孔碳的重氮化学还原嫁接上做了许多研究,他们应用无溶剂的技术,重氮化合物原位嫁接在有序介孔碳表面,整个化学反应过程需在氮气氛围下进行。有序介孔碳先和对苯胺取代类化合物混合均匀,再滴加亚硝酸戊酯置于 70℃ 条件下反应 3 h,然后用二甲基甲酰胺反复清洗,所得产品最后在氯酚中清洗过滤干燥,最终产品即为表面掺氮的有序介孔碳。Li 等^[24]还研究了对不同结构的有序介孔碳的修饰方法。

总之,氮掺杂有序介孔碳的制备方法多种多样,各自都具有相应的优点和缺点。后处理法主要的优点有很强的针对性、可控性和多样性,但是也存在氮含量低,引入的氮容易脱落等缺点。而直接合成法主要的优点能制备高氮掺杂量的有序介孔碳,氮原子不易脱落且分布均匀,主要的缺点是能与常用模板剂相匹配的氮源很少,模板剂对氮源的性质要求较为苛刻。

2 掺氮有序介孔碳的应用

实际应用往往是促使材料研究不断深入的一个

最主要的推动力,掺氮有序介孔碳的优异性能使其在吸附分离、电化学、催化等领域有着巨大的应用潜力,人们也在这些方面做了大量的研究探索工作。

在吸附分离领域,掺氮有序介孔碳在吸附重金属离子和阴离子染料方面有着优异的吸附性能。叶修群等^[25]制备的掺氮有序介孔碳对铬离子的吸附量高达 322.6 mg/g, Lee 等^[26]研究了有机大分子修饰的 CMPEI/CMK-1 对于 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的吸附能力,修饰后 CMPEI/CMK-1 的吸附能力比 CMK-1 提高了 10 倍,且对于微量的 $\text{Cu}(\text{II})$ 也有很好的吸附性能。He 等^[3]用氨气高温改性的掺氮有序介孔碳对阴离子染料有高效的选择吸附性能。

掺氮有序介孔碳因具有巨大的反应界面、快速的离子传输通道、良好的化学与热稳定性以及导电性,可用作超级电容器或锂离子电池的电极材料。Fuertes 等^[14]用聚吡咯为氮源制备的掺氮有序介孔碳具有良好的导电性, Wang 等^[4]在有序介孔碳上原位聚合聚苯胺制备的聚苯胺介孔碳复合材料表现出很好的充放电性能。Li 等^[27]制备出氮掺杂的有序介孔碳微球,在电流密度为 0.5 A/g 时拥有 159 F/g 的电容,并且在 20 A/g 的电流密度下,还能保持 130 F/g 的电容,该材料可用于制作 EDLC 电极材料。

因为含有氮杂原子,含氮官能团可以较好地与金属耦合,因此掺氮有序介孔碳可以很好地负载一些金属离子,使其在催化领域也有比较广泛的应用。Liu 等^[16]制备的掺氮有序介孔碳能够均匀地负载金属铂,可以作为氧化还原催化剂。Wang 等^[18]用 NH_3 高温处理功能化得到的掺氮有序介孔碳,作为氧化还原催化剂具有很高的活性和稳定性, Vinu^[28]以乙二胺和四氯化碳为碳源制备出含氮量高的掺氮有序介孔碳 (MCN),将其作为催化剂催化苯的 Friedel-Crafts 酰基化反应,MCN 表现出很好的活性、稳定性以及 100% 的选择性。

掺氮有序介孔碳不但具备有序介孔碳的结构优势,还具有较好的浸润性、生物兼容性和导电性。掺氮有序介孔碳在生物、光学微器件、微传感器等领域也正在开展相关的应用研究。

3 总结与展望

有序介孔碳自报道以来,在合成方法、形成机理以及在吸附与分离、催化和电化学等领域的应用研究方面取得了长足发展,掺氮有序介孔碳材料作为有序介孔碳的重要组成部分,也日益受到研究者的

重视,但在目前的研究中主要存在以下问题。

(1) 掺氮有序介孔碳的制备方法较为繁杂,成本较高,不利于大规模生产。掺氮有序介孔碳的制备方法中对硬模板法研究最多而对软模板法的研究较少,硬模板法制备较为繁杂,不利于节约成本,而软模板法的制备相对较为简便,能较好地节约成本。因此,掺氮有序介孔碳的软模板法制备的研究将是关注的热点。

(2) 掺氮有序介孔碳的高氮含量与孔道的有序性不可兼得。有序介孔碳的高氮含量一直是研究追求的目标,但是随着氮掺杂量的增高,有序介孔碳的孔道有序性将会发生破坏,孔道因为高度石墨化而发生塌陷,因此,在氮掺杂量和有序性之间的抉择要依据实际应用来确定。如何打破氮掺杂量和有序性之间的矛盾将是以后研究的热点。

如果以上问题能得到很好地解决,氮掺杂有序介孔碳将在吸附分离、催化以及电化学领域有更加长足的发展。

参考文献

- [1] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(37): 7743 - 7746.
- [2] Meng Y, Gu D, Zhang F, *et al.* Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117(43): 7215 - 7221.
- [3] He C, Hu X. Anionic dye adsorption on chemically modified ordered mesoporous carbons[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(24): 14070 - 14083.
- [4] Wang Y G, Li H Q, Xia Y Y. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(19): 2619 - 2623.
- [5] 吴张雄. 新型碳基有序介孔材料的合成、功能化及性质与应用[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [6] Lu A, Kiefer A, Schmidt W, *et al.* Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered mesoporous carbon with tunable pore structures[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 16(1): 100 - 103.
- [7] Lei Z, An L, Dang L, *et al.* Highly dispersed platinum supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon for methanol electrochemical oxidation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 119(1/2/3): 30 - 38.
- [8] Liu N, Yin L, Wang C, *et al.* Adjusting the texture and nitrogen content of ordered mesoporous nitrogen-doped carbon materials prepared using SBA-15 silica as a template [J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3579 - 3591.
- [9] Vinu A. Preparation and characterization of well-ordered hexagonal mesoporous carbon nitride [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(13): 1648 - 1652.
- [10] Vinu A, Srinivasu P, Sawant D P, *et al.* Three-dimensional cage type mesoporous CN-Based hybrid material with very high surface area and pore volume[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(17): 4367 - 4372.
- [11] Jin X, Balasubramanian V V, Selvan S T, *et al.* Highly ordered mesoporous carbon nitride nanoparticles with high nitrogen content: A metal-free basic catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(42): 7884 - 7887.
- [12] Talapaneni S N, Mane G P, Mano A, *et al.* Synthesis of nitrogen-rich mesoporous carbon nitride with tunable pores, band gaps and nitrogen content from a single aminoguanidine precursor[J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(4): 700 - 708.
- [13] Yang C M, Weidenthaler C, Spliethoff B, *et al.* Facile template synthesis of ordered mesoporous carbon with polypyrrole as carbon precursor[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 17(2): 355 - 358.
- [14] Fuertes A B, Centeno T A. Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor[J]. *J Mater Chem*, 2005, 15(10): 1079.
- [15] Lezanska M, Pietrzyk P, Sojka Z. Investigations into the structure of nitrogen-containing CMK-3 and OCM-0.75 carbon replicas and the nature of surface functional groups by spectroscopic and sorption techniques[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 114(2): 1208 - 1216.
- [16] Liu S H, Wu J R. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbons as electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction in acid solution[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2011, 36(1): 87 - 93.
- [17] Yang J, Zhai Y, Deng Y, *et al.* Direct triblock-copolymer-templating synthesis of ordered nitrogen-containing mesoporous polymers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342(2): 579 - 585.
- [18] Wang X, Lee J S, Zhu Q, *et al.* Ammonia-treated ordered mesoporous carbons as catalytic materials for oxygen reduction reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(7): 2178 - 2180.
- [19] Seredych M, Bandosz T J. Role of microporosity and nitrogen functionality on the surface of activated carbon in the process of desulfurization of digester gas[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(12): 4704 - 4711.
- [20] 陈田, 王涛, 王道军, 等. 功能化有序介孔碳对重金属离子 Cu(II)、Cr(VI)的选择性吸附行为[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(12): 3249 - 3256.
- [21] Stein A, Wang Z, Fierke M A. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(3): 265 - 293.
- [22] Tamai H, Shiraki K, Shiono T, *et al.* Surface functionalization of mesoporous and microporous activated carbons by immobilization of diamine[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(1): 299 - 302.
- [23] Li Z. Surface functionalization and pore size manipulation for carbons of ordered structure[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(7): 1717 - 1721.

了母体多酸的 Keggin 特征结构和载体 MCM-41 分子筛均匀的六方孔道结构,具有较大的表面积和较高的光催化活性。

2 化学方式

2.1 原位合成法

原位合成是指复合分子筛在一个反应体系中生成,同时具有 2 种分子筛的结构特征。根据晶化过程不同,原位合成可分为一步晶化法和分步晶化法。根据使用模板剂的种类的不同,又可分为单模板剂合成法和双模板剂合成法。而在实际的复合分子筛制备过程中,原位合成的分类并无明显的界限,时常会出现晶化过程与模板剂种类交叉的情况。

一步晶化法,顾名思义,即无需改变合成条件,通过一步反应便可晶化得到复合分子筛。采用这种方法时,2 种分子筛的合成条件必须有相互交叉的范围,如碱度和投料比等,即在一种分子筛结晶的过程中会出现适合第二种分子筛生成的条件,只有这样才能一步合成复合分子筛。赵昱等^[7-8]利用一步晶化法,通过调整原料中硅源、磷源、铝源及模板剂的配比组成,制备了 SAPO-18/SAPO-34、SAPO-5/SAPO-34 共生分子筛,并控制 SAPO-34 分子筛占共生分子筛质量分数为 50% ~ 98%。所制备的分子筛具有多级孔道,在甲醇制低碳烯烃反应中表现出较高的活性。

而分步晶化法则需要在反应过程中调节反应条件,分步晶化合成得到复合分子筛。该方法需要首先在一定条件下晶化合成出一种分子筛的前体,然后调节体系的反应条件,如温度、pH 等,或者向该体系加入另一种分子筛的模板剂,再进行晶化,进而制得复合分子筛。周志华等^[9]采用两步晶化法,在合成 ZSM-5 的前驱液中加入一定量溶于氢氧化钠水溶液的十六烷基三甲基溴化铵,在 150℃ 晶化得到 MCM-48/ZSM-5 介孔复合分子筛。通过 SEM、TEM、XRD 等表征,结果显示,该复合分子筛的结构不同于简单的机械混合,而是具有微孔 ZSM-5 的有

序孔壁和介孔 MCM-48 的三维孔道结构,其水热稳定性好于 MCM-48 分子筛。研究还发现,晶化时间是影响复合分子筛形成的重要因素,介孔和微孔的组装是一个竞争过程,复合分子筛中介孔和微孔结构的比例会随晶化时间的变化而变化。张强等^[10]通过分步晶化水热处理的方式合成了 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛。研究了 2 种分子筛凝胶的混合方式、调节 ZSM-5 母液的酸类型、SAPO-5 凝胶组成以及晶化时间对复合分子筛的影响。结果表明,直接将 SAPO-5 的合成原料加入到碱性或调节 pH 后的中性 ZSM-5 分子筛的晶化产物中,不能得到复合分子筛。采用硫酸调节 ZSM-5 合成母液的 pH,ZSM-5 与 SAPO-5 理论质量比为 3.5,SAPO-5 凝胶中 P₂O₅ 与 Al₂O₃ 摩尔比为 1.2 的条件下可以得到 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛。

2.2 纳米组装法

纳米组装法是目前合成介孔复合分子筛的主要方法之一,利用合成好的具有微孔沸石初级结构和次级结构单元的纳米簇与表面活性剂胶束模板进行自组装,制备出介孔孔壁中含有沸石结构单元的复合分子筛。该方法制备的复合分子筛与传统方法制备的介孔分子筛相比,增加了介孔材料的短程有序化程度,使水热稳定性和酸性有明显的提高。

Liu 等^[11-12]利用被称为“zeolite seeds”的纳米簇前驱体(Y、ZSM-5)组装合成了介孔材料 MSU-S。XRD 结果表明,800℃ 以上由沸石纳米簇组装的介孔材料 MSU-S 仍保持着有序的六方介孔结构,具有较高的热稳定性,同时表现出比 Al-MCM-41 更为优异的催化裂化活性。魏兵等^[13]也利用硅铝基微孔分子筛作为前驱体,组装合成了 MSU-S 介孔分子筛,并考察了前驱体晶化时间对 MSU-S 分子筛的影响。结果表明,晶化一定时间的前驱体可以组装出有序度高、水热稳定性好的介孔分子筛 MSU-S。

宋春敏等^[14]利用碱溶解工业用 ZSM-5 作为硅铝纳米簇,与十六烷基三甲基溴化铵在水热条件下

(上接第 22 页)

[24] Li Z. Surface functionalization of ordered mesoporous carbons: a comparative study[J]. *Langmuir*, 2005, 21(25): 11999-12006.

[25] 叶修群,王希龙,黄曜.有序含氮介孔碳对金属离子的吸附性能[J]. *复旦学报:自然科学版*, 2013, 52(1): 15-22.

[26] Lee H I, Jung Y, Kim S, et al. Preparation and application of chelating polymer-mesoporous carbon composite for copper-ion adsorption[J]. *Carbon*, 2009, 47(4): 1043-1049.

[27] Li W, Chen D, Li Z, et al. Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte[J]. *Carbon*, 2007, 45(9): 1757-1763.

[28] Vinu A. Two-dimensional hexagonally-ordered mesoporous carbon nitrides with tunable pore diameter, surface area and nitrogen content[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(5): 816-827. ■