

用 CO₂ 吸附法分析分子筛的孔结构*

黄艳芳^{1,2} 马正飞^{1**} 刘晓勤¹ 姚虎卿¹

1. 南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009

2. 南通职业大学 化学工程系, 南通 226007

摘要: 以 NaA, NaY 和 NaZSM-5 分子筛为研究对象, 以 CO₂ 为吸附质, 通过吸附数据测定, 研究分子筛材料微孔结构的吸附表征方法。计算了 NaA、NaY 和 NaZSM-5 分子筛的微孔孔容, 其中基于 D-A 方程的微孔孔容值与文献值一致。根据 CO₂ 吸附数据分析了 3 种分子筛的孔径分布, 发现对于含有球形孔结构的 NaA, NaY 分子筛和 NaA+NaY 混合物, HK (Horvath-Kawazoe) 球形模型 (HK_{sphere}) 能够很好地描述其孔径分布, 而 HK 柱状模型 (HK_{cylinder}) 能够很好地表征具有柱状孔道结构的 NaZSM-5 分子筛。单一的 HK 方法不能表征同时含有柱状孔和球形孔的 NaA+NaZSM-5 混合物, 使用 HK_{cylinder} 只能得到混合物材料中柱状孔的分布情况, 而使用 HK_{sphere} 只能得到球形孔的分布情况。

关键词: 吸附表征; 吸附质; 二氧化碳; 分子筛; 孔径分布

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A

1 前言

多孔材料最大的特点在于其复杂的微孔结构, 正确地表征多孔材料的微结构是目前具有挑战性的任务。吸附法因其直接、简单易行的特点成为最广泛的用于多孔材料孔结构表征的手段^[1-3]。

吸附质的选择是吸附表征方法的关键。目前最常用的吸附质是氮气^[4], 77K 氮吸附可以涵盖相当宽的压力范围, 可以提供孔径处于 0.5~200nm 范围内的孔结构信息。但是, N₂ 分子较强的四极矩增强了 N₂ 与吸附剂非均匀表面的作用力, 使得某些微孔难以区分^[5]; 而且 N₂ 在微孔中的吸附发生在低压下, 需要极高的真空度, 所以对于某些极微孔材料 (例如某些分子筛和活性炭) 的表征, N₂ 就无能为力。CO₂ 作为吸附质用来表征多孔材料也有很多报道^[6-10]。其中多数用于活性炭的表征方面^[6-9], 只有少数文献用于分子筛的表征^[10]。CO₂ 吸附表征的优势在于: (1) 由于其测定温度一般为 273K 或室温, 分子热运动加剧, 克

* 收稿日期: 2008 年 6 月 17 日

项目基金: 江苏省高校自然科学基金重大项目 (08KJA530001)

作者简介: 黄艳芳(1982~), 女, 河南省人, 博士研究生。

** 通信联络人: Email: mazf@njut.edu.cn.

服了气体在微孔中的扩散问题；(2) CO_2 的饱和蒸汽压大于 N_2 (273K, CO_2 的饱和蒸汽压为 $34.85 \times 10^5 \text{Pa}$)，所以相同的相对压力范围内， CO_2 吸附表征的绝对压力比 N_2 高得多，因此 CO_2 吸附不需要高真空，在普通的吸附仪器上就可以测定。

为了进一步探讨 CO_2 吸附法在表征分子筛材料方面的应用，本文以 NaA, NaY 和 NaZSM-5 分子筛为吸附剂，研究了 3 种分子筛的 CO_2 吸附特性。

2 试验部分

NaA, NaY 和 NaZSM-5 分子筛根据文献^[11-13]提供的方法合成，对合成的分子筛进行 X 射线衍射 (XRD, 由德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测定)、扫描电子显微镜 (SEM, 由荷兰飞利浦公司的 QUANTA200 环境扫描电镜测定) 和耦合等离子体发射光谱 (ICP, 在 Perkin Elmer 公司生产的 Optima 2000 DV 上测定) 表征。XRD 和 SEM 结果表明，合成分子筛具有很高的结晶度，如图 1 和图 2 所示。根据 ICP 表征结果确定了分子筛的组成。NaA, NaY, NaZSM-5 的结构组成分别为 $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$ ， $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]$ 和 $\text{Na}_7[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{89}]$ 。

采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP-2020 型微孔仪，以高纯 CO_2 为吸附质，在 273 K 测定 CO_2 吸附等温线。分子筛样品测试之前都经过 6h 的 350°C 抽真空预处理。

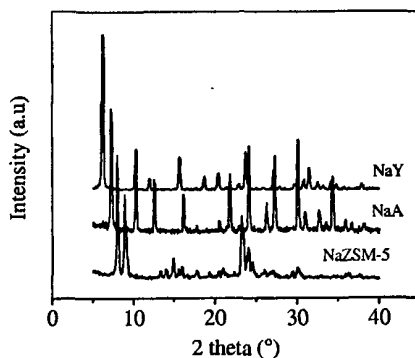


Fig. 1 XRD Patterns for Synthesized Zeolites

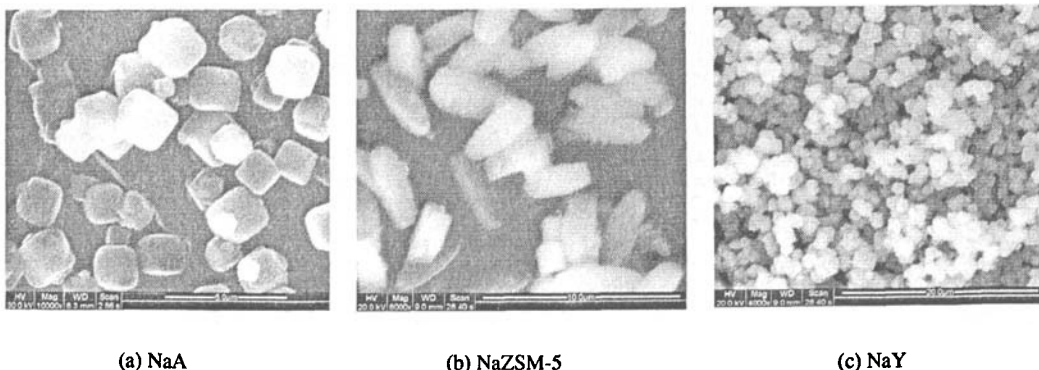


Fig. 2 SEM Image for Synthesized Zeolites

3 试验结果与讨论

3.1 吸附等温线

测定 273 K, NaA, NaY 和 NaZSM-5 3 种分子筛的 CO₂ 吸附等温线, 并将 NaA 和 NaY, NaY 和 NaZSM-5 混合起来测定两种混合物的吸附等温线, 如图 3 所示。

NaA, NaY 和 NaZSM-5 分子筛的 CO₂ 吸附等温线, 呈现 I 型吸附等温线的特征。其中 NaY 的吸附容量最大, NaZSM-5 的吸附容量最小。NaA+NaY 混合物的吸附等温线介于 NaA 和 NaY 单组分吸附等温线之间, NaY+NaZSM-5 混合物吸附等温线介于 NaY 和 NaZSM-5 单组分吸附等温线之间。

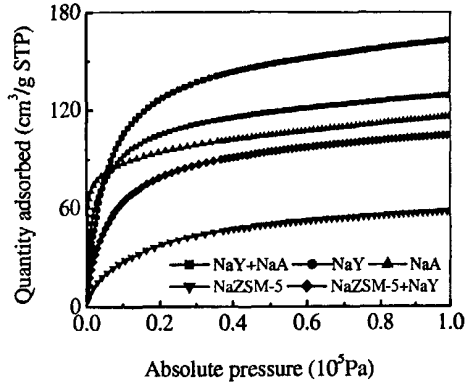


Fig. 3 CO₂ Adsorption Isotherms of Tested Zeolites at 273K

3.2 微孔孔容

采用不同的分析模型计算了分子筛的微孔孔容, 并与文献值进行比较, 探讨 CO₂ 吸附表征方法在分子筛微孔孔容分析中的可行性。

试验测定的压力范围为 $P/P_0 < 0.03$, 在此压力范围内, 吸附都发生在微孔内, 所以根据最大吸附量可以计算材料的微孔孔容。微孔孔容的计算公式如下:

$$V_m = \frac{Q_{max} \times 44}{22400 \times 1.023} \quad (1)$$

其中, V_m 是微孔孔容 (cm³/g); Q_{max} 是最大吸附量 (cm³/g STP)。273K 时吸附相 CO₂ 的密度为 1.023 g/cm³[14]。

Table 1 Micropore Capacity of NaA, NaY and NaZSM-5 Zeolites

Sample	NaA	NaY	NaZSM-5
V_m (CO ₂ , Q_{max}), (cm ³ /g)	0.22	0.32	0.11
V_m (CO ₂ , Langmuir-Freundlich), (cm ³ /g)	0.20	0.37	0.17
V_m (CO ₂ , D-A), (cm ³ /g)	0.22	0.37	0.17
V_m (N ₂ , $Q_{P/P_0=0.3}$), (cm ³ /g)	-	0.37	0.17
Data of reference	0.22 ^[14]	0.37 ^[14]	0.17 ^[15]

D-A 方程和 Langmuir-Freundlich 方程也是计算微孔孔容常用的方法。故本文分别计算了基于最大吸附量, D-A 方程和 Langmuir-Freundlich 方程的微孔孔容, 如表 1 所示。

由最大吸附量 (式 1) 计算的 NaA、NaY 和 NaZSM-5 分子筛的微孔孔容, 分别为 $0.22\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.32\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$ 。只有 NaA 分子筛的微孔孔容与文献值比较接近, 而 NaY 和 NaZSM-5 分子筛的微孔孔容小于文献值。这主要是因为 CO_2 吸附等温线的测量压力范围为 $P/P_0 < 0.03$, 在此压力范围内吸附等温线并没有完全达到平台区, 依然呈现微弱的上升趋势, 而压力越低的吸附数据可以提供孔径越小的孔结构信息, 4A 分子筛的孔径最小, 所以 4A 分子筛的微孔孔容最准确。要想利用 CO_2 吸附等温线最大吸附量计算分子筛的微孔孔容, 需要测量加压 CO_2 吸附数据。

表 1 同样给出了由 D-A 方程计算的微孔孔容和 D-A 方程的 m 值。基于 D-A 方程的 NaA、NaY 和 NaZSM-5 分子筛的微孔孔容分别为 $0.22\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.37\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.17\text{cm}^3/\text{g}$ 。D-A 方程的 m 值分别为 3.74、2.20 和 2.90, 均大于 2, 且 NaA 分子筛的 m 值大于 NaZSM-5 分子筛的 m 值大于 NaY 分子筛的 m 值。说明在 3 种分子筛中都是直径较小的微孔占主导地位, 其中 NaA 分子筛的微孔孔径最小, 其次是 NaZSM-5 分子筛, NaY 分子筛的孔径最大。

由 Langmuir-Freundlich 模型计算的微孔孔容分别为 $0.20\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.37\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.17\text{cm}^3/\text{g}$, 与文献值也不完全一致。Langmuir-Freundlich 模型参数 a 值分别为 0.67、0.81 和 0.65, 说明分子筛材料表面亲和力的分布很不均匀。

综上所述, 根据最大吸附量和 Langmuir-Freundlich 模型计算的微孔孔容不能正确反映分子筛的微结构。而通过 D-A 方程计算的微孔孔容与文献值一致。所以基于 CO_2 吸附等温线的 D-A 方程可以用来分析分子筛的微孔孔容。

3.3 孔径分析

HK (Horvath-Kawazoe) 方法是常用的分析微孔孔径分布的半经验方法, 是 Horvath 和 Kawazoe 于 1983 年提出的^[16], 适用于 N_2 在狭缝型石墨孔上的吸附。后来, 出现了 HK 方法的各种改进形式^[17,18], 改进后的 HK 方法可以应用于柱状孔和球形孔的分子筛材料, 吸附质也扩展到 CO_2 、Ar 等常用气体。

3.3.1 单组分分子筛的孔径分布

本文基于 CO_2 吸附等温线分别用柱状模型 (Saito-Foley 模型)、球形模型和狭缝型层状模型 (Original H-K) 的 HK 方法对单组分吸附数据进行了分析, 图 4、图 5 和图 6 分别为 NaA、NaY 和 NaZSM-5 分子筛的孔径分布图。

NaA 分子筛的孔道孔口尺寸约为 0.41nm , 孔腔尺寸为 1.14nm 。从图 4 中可以看出基于柱

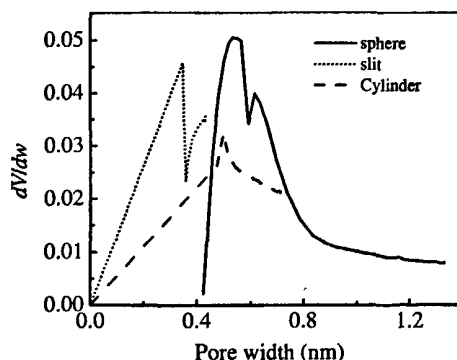


Fig. 4 Pore Size Distribution of NaA Zeolite

状模型 ($HK_{cylinder}$) 和层状模型的 HK 方法 (HK_{slit}) 都不能很好的反映 NaA 分子筛的孔径分布情况。基于球形模型的 HK 方法 (HK_{sphere}) 的孔径分布图上有两个峰, 第一个峰的起始孔径为 0.41nm, 对应 NaA 分子筛孔道孔口尺寸, 平均孔径为 0.64nm, 是孔口尺寸和孔腔尺寸的综合反映。在 NaA 分子筛中, $Si/Al=1$, 为了平衡电荷, NaA 分子筛中存在大量骨架外阳离子 Na^+ , 从而使 NaA 分子筛孔道表面的作用力分布极不均匀。故在 HK_{sphere} 孔径分布图中, NaA 分子筛的孔径分布分裂为两个峰。可见 HK_{sphere} 方法是反映 NaA 分子筛孔径分布的正确方法, 这在文献^[19]中也有详细报道。

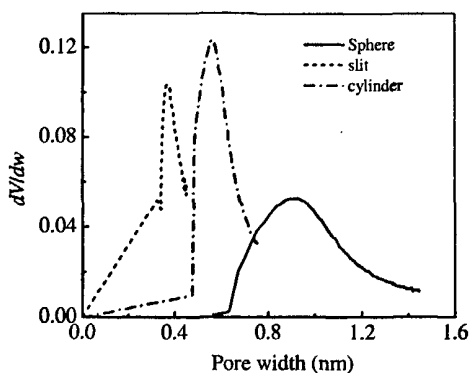


Fig. 5 Pore Size Distribution of NaY Zeolite

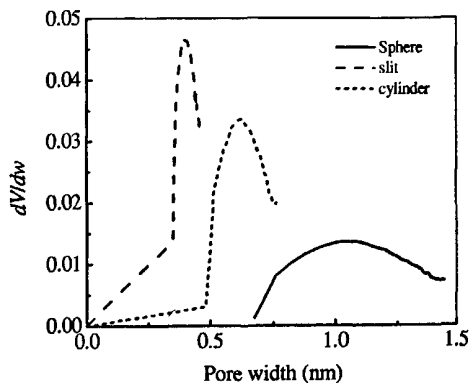


Fig. 6 Pore Size Distribution of NaZSM-5 Zeolite

图 5 是 NaY 分子筛基于 3 种 HK 方法得到的孔径分布。3 种 HK 方法得到的平均孔径分别为 0.56nm ($HK_{cylinder}$)、0.35nm (HK_{slit}) 和 0.93nm (HK_{sphere})。八面沸石笼的孔口尺寸为 0.74nm, 笼腔尺寸为 1.18nm。可以看出 $HK_{cylinder}$ 和 HK_{slit} 模型分析的孔径偏小。 HK_{sphere} 方法分析的孔径起始尺寸是 0.67nm 与孔口尺寸较接近, 而平均孔径是孔口和孔腔尺寸的综合反映。可见 HK_{sphere} 方法能够比较准确地反映 NaY 分子筛的孔径分布情况。值得注意的是, 虽然 NaA 和 NaY 分子筛都具有近似球形的孔道, 但是 NaY 分子筛基于 HK_{sphere} 模型的孔径分布图没有像 NaA 分子筛一样分裂为两个峰。这主要是因为 NaY 分子筛的 $Si/Al=2.43$, 骨架外阳离子含量相对较少, 且分布也比较均匀, 因此 NaY 分子筛的孔道表面作用力相对较均匀。所以孔径分布图中没有明显地分裂为两个峰。

图 6 是 NaZSM-5 分子筛根据 3 种 HK 方法得到的孔径分布, 平均孔径分别为 0.59nm ($HK_{cylinder}$)、0.39nm (HK_{slit}) 和 1.02nm (HK_{sphere})。NaZSM-5 分子筛的两维孔道的孔径分别为 0.55nm \times 0.51nm 和 0.53nm \times 0.56nm。很明显, $HK_{cylinder}$ 模型是反映 NaZSM-5 分子筛孔径分布的较好方法。同时也证实了, NaZSM-5 分子筛具有近似柱状的孔道结构。

3.3.2 分子筛混合物的孔径分布

通过以上的分析可以发现, HK_{sphere} 方法可以更好的描述 NaA 和 NaY 分子筛的孔径分布情况, 而 $HK_{cylinder}$ 模型可以更好的描述 NaZSM-5 分子筛的孔径分布情况。为了进一步

研究分子筛材料的 CO_2 吸附表征方法, 本文对 $\text{NaA}+\text{NaY}$, $\text{NaY}+\text{NaZSM-5}$ 两种混合物的孔径分布情况进行了分析。 NaA 和 NaY 都具有近似球形的孔道结构, 故用 $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 模型对 $\text{NaA}+\text{NaY}$ 混合物的吸附等温线进行分析, 见图 7。 NaY 和 NaZSM-5 具有不同的孔道结构 (NaY 分子筛为近似球形的孔道结构, NaZSM-5 分子筛为近似柱状的孔道结构), 故分别用 $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 和 $\text{HK}_{\text{cylinder}}$ 模型对 $\text{NaY}+\text{NaZSM-5}$ 混合物的吸附等温线进行分析, 见图 8。

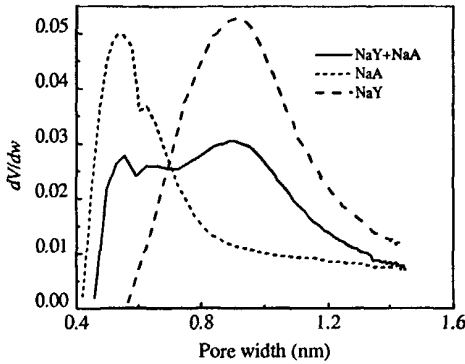


Fig. 7 Pore Size Distribution of NaA and NaY Mixture

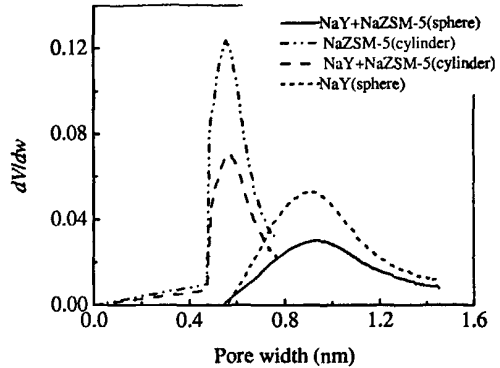


Fig. 8 Pore Size Distribution of NaZSM-5 and NaY Mixture

图 7 中 $\text{NaA}+\text{NaY}$ 混合物的孔径分布有 3 个峰, 前面两个是 NaA 分子筛的峰, 后面一个是 NaY 分子筛的峰, 与 NaA 、 NaY 单组分的孔径分布比较一致。可见基于 CO_2 吸附等温线的 $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 模型能够很好的区分 NaA 、 NaY 的孔径, 是描述 NaA 、 NaY 孔径分布的较好的分析表征方法。

图 8 中根据 $\text{HK}_{\text{cylinder}}$ 和 $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 模型分析的 $\text{NaY}+\text{NaZSM-5}$ 混合物的孔径分布结果差别较大, 其中基于 $\text{HK}_{\text{cylinder}}$ 模型的混合物的平均孔径 (0.56nm) 与 NaZSM-5 单组分的平均孔径 (0.59nm) 比较接近, 而基于 $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 模型的混合物的平均孔径 (0.94nm) 与 NaY 单组分的平均孔径 (0.93nm) 比较一致。可见对于同时具有柱状孔和球形孔的材料使用单一的 HK 方法不能得到准确的结果, 使用 $\text{HK}_{\text{cylinder}}$ 模型可以得到材料中柱状孔的分布情况, 而使用 $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 模型可以得到球形孔的分布情况。

4 结 论

本文通过对 NaA 、 NaY 和 NaZSM-5 分子筛的吸附表征与分析, 得到以下结论:

1. CO_2 吸附法可以用来表征分子筛材料。D-A 方程是分析分子筛微孔孔容的较好方法。
2. 使用 HK 方法对 NaA 、 NaY 和 NaZSM-5 分子筛单组分和混合物的吸附等温线进行孔径分布的分析, 结果发现, $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 模型能够很好地描述 NaA 和 NaY 分子筛的孔径分布情

- 况, 而 $\text{HK}_{\text{cylinder}}$ 模型能够表征 NaZSM-5 分子筛的孔径分布情况。
3. 因为 NaA+NaY 混合物中只有球形孔道, 故基于 CO_2 吸附等温线的 $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 模型能够很好的区分 NaA、NaY 分子筛的孔径, 是描述 NaA、NaY 孔径分布的较好的分析表征方法。NaA+NaZSM-5 混合物中同时含有球形孔道和柱状孔道, 单一的 HK 方法不能得到准确的结果, 使用 $\text{HK}_{\text{cylinder}}$ 方法可以得到材料中柱状孔的分布情况, 而使用 $\text{HK}_{\text{sphere}}$ 模型可以得到材料中球形孔的分布情况。

参考文献

- [1] 刘春玲, 文越华, 程杰等, 物理化学学报 [J], 2005, 27(7): 786.
- [2] 陈凤婷, 曾汉民, 离子交换与吸附 [J], 2004, 20(2): 104.
- [3] 郭宁, 吴明铂, 查庆芳等, 炭素 [J], 2006, 126(2): 3.
- [4] Kruk M., Jaroniec M., Gilpin R. K., et al., *Langmuir* [J], 1997, 13(3): 545.
- [5] Storck S., Bretinger H., Maier W. F., *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1998, 174(1): 137.
- [6] Sweatman M. B., Quirke N., *J. Phys. Chem. B* [J], 2001, 105(7): 1403.
- [7] Cazorla-Amorós D., Alcañiz-Monge J., Linares-Solano A., *Chem. Eng. Technol.* [J], 2003, 26(8): 852.
- [8] Cazorla-Amorós D., Alcañiz-Monge J., Linares-Solano A., *Langmuir* [J], 1996, 12(11): 2820.
- [9] Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., *Carbon* [J], 2004, 42(7): 1231.
- [10] García-Martínez J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 2000: 128: 485.
- [11] Thompson R. W., Huber M. J., *J. Cryst. Gr.* [J], 1982, 56(3): 711.
- [12] Lechert H., Kacirek H., *Zeolite* [J], 1991, 11(7): 720.
- [13] Bellussi G., Perego G., Carati A., et al., *Innovation in Material Science* [M], Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [14] Cazorla-Amorós D., Alcañiz-Monge J., Linares-Solano A., *Langmuir* [J], 1996, 12(20): 2820.
- [15] Tao Y. S., Kanoh H., Kaneko K., *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, 125(20): 6044.
- [16] Hovath G., Kawazoe K., *J. Chem. Eng., Japan* [J], 1983, 16(6): 470.
- [17] Saito A., Foley H. C., *AIChE J.* [J], 1991, 37(3): 429.
- [18] Cheng L. S., Yang R. T., *Chem. Eng. Sci.* [J], 1994, 49(16): 2599.
- [19] 黄艳芳, 马正飞, 姚虎卿, 离子交换与吸附 [J], 2008, 25(1): 62.

STUDY ON THE PORE SIZE DISTRIBUTIONS OF ZEOLITES BY CO₂ ADSORPTION

HUANG Yanfang^{1,2} MA Zhengfei¹ LIU Xiaoqin YAO Huqing¹

*1. State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China*

*2. Department of Chemical Engineering, Nantong Vocational College,
Nantong 226007, China*

Abstract: NaA, NaY and NaZSM-5 zeolites were characterized by CO₂ adsorption at 273K. The results showed that the microporous volumes basing on D-A model were in agreement with the data form literature. The Horvath-Kawazoe (HK) models (HK_{sphere}, HK_{cylinder} and HK_{slit}) were used to analyze pore size distributions (PSDs). It was shown that the HK_{sphere} model correctly described the pore structure of NaA, NaY and NaA+NaY mixture, while HK_{cylinder} model could well characterize the pore structure of NaZSM-5. In the case of NaA+NaZSM-5 mixture, including the spherical and cylindrical pores, both HK_{sphere} and HK_{cylinder} model were needed to get PSDs.

Key words: Adsorption characterization; Adsorptive; Carbon dioxide; Zeolite; Pore size distribution.

用CO₂吸附法分析分子筛的孔结构

作者: [黄艳芳](#), [马正飞](#), [刘晓勤](#), [姚虎卿](#), [HUANG Yanfang](#), [MA Zhengfei](#), [LIU Xiaoqin](#),
[YAO Huqing](#)

作者单位: [黄艳芳, HUANG Yanfang \(南京工业大学, 材料化学工程国家重点实验室, 南京, 210009; 南通职业大学, 化学工程系, 南通, 226007\)](#), [马正飞, 刘晓勤, 姚虎卿, MA Zhengfei, LIU Xiaoqin, YAO Huqing \(南京工业大学, 材料化学工程国家重点实验室, 南京, 210009\)](#)

刊名: [离子交换与吸附](#) **ISTIC PKU**

英文刊名: [ION EXCHANGE AND ADSORPTION](#)

年, 卷(期): 2009, 25(4)

引用次数: 0次

参考文献(19条)

1. [刘春玲, 文越华, 程杰, 郭全贵, 曹高萍, 刘朗, 杨裕生](#) [酞醛基活性炭纤维孔结构及其电化学性能研究](#) [期刊论文]-[物理化学学报](#) 2005(7)
2. [陈凤婷, 曾汉民](#) [几种植物基活性炭材料的孔结构与吸附性能比较--\(I\)孔结构表征](#) [期刊论文]-[离子交换与吸附](#) 2004(2)
3. [郭宁, 吴明铂, 查庆芳, 王晓惠](#) [玉米芯制备多孔炭及其孔结构的表征](#) [期刊论文]-[炭素](#) 2006(2)
4. [Kruk M, Jaroniec M, Gilpin R K](#) [查看详情](#) 1997(3)
5. [Storck S, Bretinger H, Maier W E](#) [查看详情](#) 1998(1)
6. [Sweatman M B, Quirke N J](#) [查看详情](#) 2001(7)
7. [Cazorla-Amorós D, Alca\(n\)iz-Monge J, Linares-Solano A](#) [查看详情](#) 2003(8)
8. [Cazorla-Amorós D, Alca\(n\)iz-Monge J, Linares-Solano A](#) [查看详情](#) 1996(11)
9. [Lozano-Castello D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A](#) [查看详情](#) 2004(7)
10. [García-Martínez J, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A](#) [查看详情](#) 2000
11. [Thompson R W, Huber M J](#) [查看详情](#) 1982(3)
12. [Lechert H, Kacirek H](#) [查看详情](#) 1991(7)
13. [Bellussi G, Perego G, Carati A](#) [Innovation in Material Science](#) 1988
14. [Cazorla-Amorós D, Alca\(n\)iz-Monge J, Linares-Solano A](#) [查看详情](#) 1996(20)
15. [Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K](#) [查看详情](#) 2003(20)
16. [Hovath G, Kawazoe K](#) [查看详情](#) 1983(6)
17. [Saito A, Foley H C](#) [查看详情](#) 1991(3)
18. [Cheng L S, Yang R T](#) [查看详情](#) 1994(16)
19. [黄艳芳, 马正飞, 姚虎卿](#) [查看详情](#) 2008(1)

相似文献(2条)

1. 期刊论文 [黄艳芳, 马正飞, 姚虎卿, HUANG Yanfang, MA Zhengfei, YAO Huqing](#) [小孔沸石微结构的CO₂吸附表征](#) -[离子交换与吸附](#) 2009, 25(1)

以3种已知结构的小孔沸石3A、4A和5A为研究对象,以N₂和CO₂为吸附质,通过吸附数据测定,研究了小孔沸石微孔结构的吸附表征方法.结果表明,N₂吸附无法检测4A沸石的孔,而CO₂吸附可以检测.对于4A和5A沸石,在35s内CO₂吸附就可以达到平衡.HK(Horvath-Kawazoe)柱状模型不能表征4A和5A沸石的孔结构,但是HK球形模型可以.基于最大吸附量、D-A(Dubinin-Astakhov)方程和Langmuir-Freundlich模型计算了4A和5A沸石的微孔孔径,其中根据最大吸附容量和D-A方程计算的微孔孔径与文献值最接近.

2. 学位论文 [杨文金](#) [炭气凝胶对溶液中有机物吸附特性的研究](#) 2007

本文围绕炭气凝胶的孔结构、表面化学性质对吸附的作用展开,首先控制炭气凝胶的孔结构,选择三种不同尺寸大小的吸附质,研究炭气凝胶的孔径分布与吸附的关系,接着以CO₂活化的方法对炭气凝胶进行结构改造,重点探讨微孔在吸附中所起的作用.其次,探讨炭气凝胶的表面化学基团对吸附的影响,最后对炭气凝胶进行表面氧化改性,进一步研究炭气凝胶表面化学性质与吸附的关系.主要内容和结论如下:

1. 炭气凝胶的孔结构及其与吸附性能的关系通过控制反应物与催化剂的比例制备出四种炭气凝胶,N₂吸附表征表明这四种炭气凝胶比表面积相似而

孔径分布不同。以三种不同尺寸大小的有机物(苯酚、茶碱和牛血清白蛋白)为吸附质。探讨孔结构对不同尺寸大小的吸附质的吸附性能,包括吸附等温线和吸附动力学等。并与市售活性炭进行结构和吸附性能的对比。结果显示,苯酚吸附主要发生在微孔中,中孔和大孔的比例不会影响苯酚的吸附容量,但是处于炭气凝胶的炭颗粒内部的微孔的吸附利用率较低,会导致微孔吸附量下降。炭气凝胶比活性炭具有更高的微孔吸附量和吸附速率。炭气凝胶对茶碱的吸附除了微孔的作用外,中孔也起到吸附作用。随着中孔比表面积的增加,吸附容量也增大。以炭颗粒堆叠形成的中孔对茶碱的吸附速率大于炭颗粒表面的中孔的吸附速率。较小的中孔会影响对茶碱分子的传输,导致吸附速率下降。牛血清白蛋白在炭气凝胶上的吸附,大孔起主要作用,且大孔的孔径不能过大,孔径大于牛血清白蛋白分子尺寸的中孔对吸附也起到作用,但是利用率不高。苯酚、茶碱和牛血清白蛋白在炭气凝胶上的吸附等温线都符合Langmuir方程。

2. 炭气凝胶的孔结构改造及其对吸附性能的影响以CO₂活化的方法对炭气凝胶进行结构改造。N₂吸附表征表明活化过程在炭气凝胶中引入了大量的微孔,并且活化改性并没有改变炭气凝胶的基本结构,SBET、Smic、Vmes和Vmic都随活化时间的延长而增大。但是随着活化程度的加深,炭气凝胶颗粒内部闭合的孔被打开,相互联通,使得微孔容积扩大,由于微孔较深导致活化炭气凝胶的微孔利用率低于炭气凝胶的微孔利用率。苯酚、碘、亚甲基蓝和维生素B12在活化炭气凝胶上的吸附容量都随微孔孔径的增加呈线性增大,但是增大的比例与分子尺寸大小有关,分子尺寸小的分子增大的比例较大,对于较大的分子,微孔的增多提高了吸附力,但不是微孔填充作用,因此吸附容量增大的比例较小。

3. 炭气凝胶的表面化学性质与吸附性能的关系通过控制炭化温度制备出一系列不同表面化学性质的炭气凝胶。以红外分析、Boehm滴定法、XPS分析和元素分析来表征炭气凝胶表面的化学性质,结果显示,AG-125表面具有羧基、内酯基和酚羟基等含氧基团,酸性基团含量达4mmol/g以上,随着炭化温度的升高炭气凝胶表面的酸性基团逐渐减少,炭化温度在600℃以上,羧基和内酯基含量几乎为零。静态吸附实验表明,对于四种阳离子染料,有机气凝胶的单位面积吸附量要远远大于炭气凝胶的单位面积吸附量。含有酸性基团的气凝胶负电荷表面与溶解于水中的阳离子染料的静电吸引力是造成有机气凝胶高单位面积吸附量的主要原因。pH值导致了炭气凝胶表面的电荷变化,在碱性越强的条件下,炭气凝胶表面的负电荷越多,增大了对阳离子染料的吸引,从而提高了吸附容量。但是表面基团含量很少的情况下依然是孔吸附起主要作用,并且微孔的增加对于吸附亚甲基蓝和吡啶橙有效,但对罗丹明B和结晶紫作用不大。动力学研究表明四种染料的吸附都符合准二级动力学模型。茶碱在有机气凝胶上的吸附有氢键作用,在600℃以上的炭气凝胶上的吸附以孔吸附为主。溶剂对茶碱吸附的影响表明,随着甲醇和乙醇含量的增加,AG-125和CA-125-900对茶碱的吸附容量逐渐减小,其原因是茶碱与甲醇和乙醇在气凝胶表面进行竞争吸附。pH值对茶碱吸附的影响表明高pH值(>8.79)条件下由于茶碱溶液中存在离解平衡,而离子化过程可以提高茶碱的溶解性,因此导致吸附容量降低。4. 炭气凝胶的表面氧化改性及其对吸附性能的影响用三种氧化方法(包括HNO₃氧化、H₂O₂氧化和空气氧化)对两种不同表面化学性质的炭气凝胶(CA-125-500和CA-125-900)表面进行氧化改性。通过Boehm滴定法、XPS分析和元素分析测定表面基团含量,结果表明,氧化处理后的样品主要增加的是羧基和酚羟基,其中HNO₃氧化增加的酸性基团数量最多,H₂O₂氧化和空气氧化增加的酸性基团数量较少,并且CA-125-500比CA-125-900更容易氧化。N₂吸附表征表明,三种氧化方法对于CA-125-500和CA-125-900的孔结构影响很小。通过对比两种炭气凝胶氧化前后和氧化炭气凝胶热处理前后的样品对四种碱性染料的吸附性能可知,对于CA-125-500,经过HNO₃氧化的样品对四种染料的吸附容量都有所提高,经过热处理后,吸附容量又下降,而空气和H₂O₂氧化的样品对染料的吸附容量没有较大的影响。而对于CA-125-900,经过HNO₃氧化的样品和经过H₂O₂氧化的样品对亚甲基蓝和吡啶橙的吸附容量大幅度下降,经过热处理后吸附容量又上升。空气氧化对这两种染料在其上的吸附容量影响不大。而三种方法氧化后对结晶紫和罗丹明B的吸附容量影响不大。

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_lzjhyxf200904007.aspx

下载时间: 2010年5月11日