

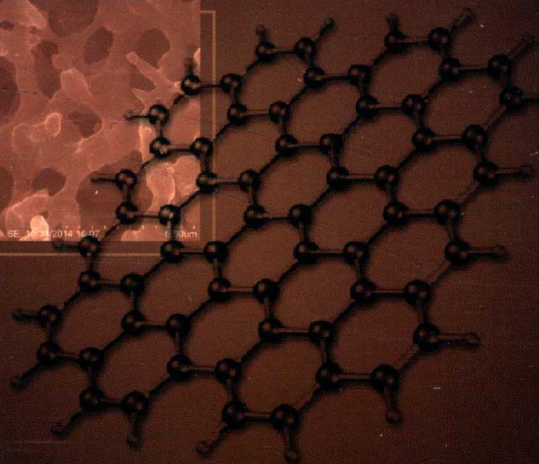
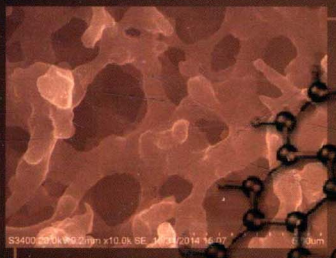
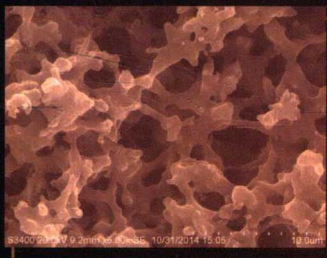
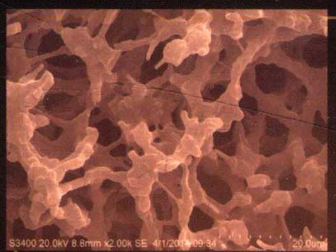
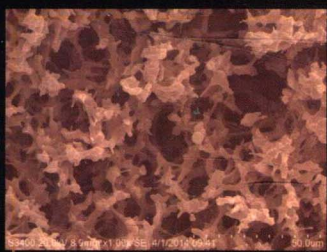
重庆文理学院学术专著出版资助项目

Synthesis and Application  
of Hierarchically Porous Carbon Materials

# 多级孔碳材料的 合成及应用

刘玉荣 主 编

张 进 马延文 副主编



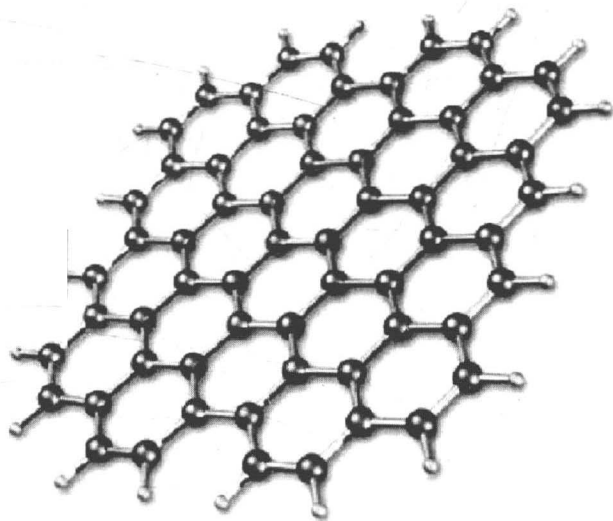
化学工业出版社

重庆文理学院学术专著出版资助项目

Synthesis and Application  
of Hierarchically Porous Carbon Materials

# 多级孔碳材料的 合成及应用

刘玉荣 主 编  
张 进 马延文 副主编



化学工业出版社

·北京·

多级孔碳材料是具有两种或两种以上孔道结构（包括微孔-介孔、微孔-大孔、介孔-大孔、微孔-介孔-大孔等）的一种新型多孔碳材料，本书主要对这种新材料进行介绍。全书共分7章，第1章和第2章对典型的碳材料进行介绍，并重点阐述了多级孔碳材料的合成方法。第3~7章分别对多级孔碳材料在染料吸附、气体吸附、储氢、超级电容器和锂离子电池等领域的应用前景和研究进展进行论述。

本书可供高等院校材料学、化学等相关专业师生使用，为其从事相关教学和科学研究提供有益的参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

多级孔碳材料的合成及应用/刘玉荣主编. —北京:  
化学工业出版社, 2017.2

ISBN 978-7-122-28857-8

I. ①多… II. ①刘… III. ①多孔碳-炭素材料  
IV. ①TM242

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 006344 号

---

责任编辑: 赵卫娟

装帧设计: 史利平

责任校对: 宋 夏

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 13¼ 字数 257 千字 2017 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

## Preface

多孔碳材料具有比表面积大、孔隙发达、性能稳定、价格低廉等优点，在吸附、催化、分离、超级电容器、锂离子电池等领域具有广泛的应用前景。然而，单一孔道结构的碳材料在实际应用中存在一定的局限性。现实迫切需要发展综合各种孔道结构优点的新型多孔碳材料，即根据应用需求构建多级孔碳材料。多级孔碳材料是具有两种或两种以上孔道结构（包括微孔-介孔、微孔-大孔、介孔-大孔、微孔-介孔-大孔等）的一种新型多孔碳材料，具有可控的分级孔结构、大的比表面积、开放的多孔构造和优异的表面特性，这些特点赋予了多级孔碳材料大的接触面积、高的扩散性和高的存储能力等优点，在吸附、储氢、能源存储等领域展示了优于单一孔结构碳材料的独特优势。

本书编者根据多年从事新型碳材料的科研和教学经验，特向读者推出《多级孔碳材料的合成及应用》一书，期望为从事相关研究工作的读者提供参考。本书全面、系统地阐述了多级孔碳材料的合成及应用，本书共分7章。第1章和第2章对典型的碳材料进行介绍，并重点阐述了多级孔碳材料的合成方法，包括硬模板法、软模板法、双模板法、模板活化相结合法、高温炭化法、嵌段共聚物炭化法、炭化活化相结合法、高温卤化法和真空冷冻干燥法。第3~7章分别对多级孔碳材料在染料吸附、气体吸附、储氢、超级电容器和锂离子电池等领域的应用进行论述，尤其介绍了多级孔石墨化碳块体材料对甲基橙的吸附研究、多级孔氮掺杂碳材料对CO<sub>2</sub>气体的吸附研究、镍掺杂多级孔碳块体材料的储氢性能研究、钴掺杂多级孔碳块体材料在超级电容器中的应用以及多级孔碳材料在锂离子电池领域的研究进展。

特别提及的是，在初稿形成之时，承蒙重庆文理学院学术委员会专家们的垂青以及他们对本书出版的大力支持，本书有幸获得“重庆文理学院学术专著出版资助”。在此，对重庆文理学院给予的厚爱与大力支持表示衷心的感谢！

同时，也感谢重庆市科委项目（cstc2016jcyjA0140）、重庆文理学院重大科研培育项目、重庆高校创新团队建设计划项目（CXTDX201601037）等为本专著提供了资金保障；感谢“微纳光电材料与器件协同创新中心”、“重庆市高校微纳米材料工程与技术重点实验室”、“环境材料与修复技术重点实验室”、“新型储能器件及应用工程研究

中心”等科研平台对本专著的大力支持!

本书参考了大量相关的文献资料,对这些文献资料的作者表示衷心的感谢!

由于时间和水平有限,难免有不当之处,敬请读者不吝指教!

刘玉荣

2016年11月于重庆永川

# 目录

## Contents

### 第 1 章 多孔碳材料概述 ..... 1

|                        |    |
|------------------------|----|
| 1.1 ▶ 碳材料简介 .....      | 1  |
| 1.2 ▶ 多孔碳材料简介 .....    | 2  |
| 1.3 ▶ 多孔碳材料的合成方法 ..... | 3  |
| 1.3.1 活化法 .....        | 3  |
| 1.3.2 有机凝胶炭化法 .....    | 4  |
| 1.3.3 共混聚合物炭化法 .....   | 5  |
| 1.3.4 模板法 .....        | 5  |
| 1.4 ▶ 典型的碳材料 .....     | 8  |
| 1.4.1 活性炭 .....        | 8  |
| 1.4.2 活性炭纤维 .....      | 13 |
| 1.4.3 碳气凝胶 .....       | 17 |
| 1.4.4 介孔碳 .....        | 22 |
| 1.4.5 碳纳米管 .....       | 27 |
| 1.4.6 石墨烯 .....        | 34 |
| 1.4.7 碳化物衍生碳 .....     | 39 |
| 参考文献 .....             | 43 |

### 第 2 章 多级孔碳材料的合成方法 ..... 48

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 2.1 ▶ 多级孔材料概述 .....     | 48 |
| 2.2 ▶ 多级孔碳材料概述 .....    | 49 |
| 2.3 ▶ 多级孔碳材料的合成方法 ..... | 50 |
| 2.3.1 硬模板法 .....        | 51 |
| 2.3.2 软模板法 .....        | 54 |

|       |          |    |
|-------|----------|----|
| 2.3.3 | 双模板法     | 55 |
| 2.3.4 | 模板活化相结合法 | 59 |
| 2.3.5 | 高温炭化法    | 61 |
| 2.3.6 | 嵌段共聚物炭化法 | 62 |
| 2.3.7 | 炭化活化相结合法 | 62 |
| 2.3.8 | 高温卤化法    | 64 |
| 2.3.9 | 真空冷冻干燥法  | 64 |
| 参考文献  |          | 65 |

### 第3章 多级孔碳在染料吸附中的应用 69

|       |                   |    |
|-------|-------------------|----|
| 3.1   | 染料废水概述            | 69 |
| 3.1.1 | 染料废水的特点           | 70 |
| 3.1.2 | 染料废水的分类           | 71 |
| 3.1.3 | 染料废水的危害           | 72 |
| 3.1.4 | 染料废水的处理方法         | 72 |
| 3.2   | 碳质材料吸附剂           | 74 |
| 3.2.1 | 活性炭               | 75 |
| 3.2.2 | 介孔碳               | 76 |
| 3.2.3 | 碳纳米管              | 76 |
| 3.2.4 | 石墨烯               | 77 |
| 3.3   | 磁性碳吸附剂            | 77 |
| 3.3.1 | 磁性活性炭             | 78 |
| 3.3.2 | 磁性介孔碳             | 78 |
| 3.3.3 | 磁性碳纳米管            | 78 |
| 3.3.4 | 磁性石墨烯             | 78 |
| 3.4   | 多级孔碳在染料吸附中的应用研究进展 | 79 |
| 3.4.1 | 多级孔碳对染料的吸附        | 79 |
| 3.4.2 | 磁性多级孔碳对染料的吸附      | 81 |
| 3.5   | 块状多级孔石墨化碳对甲基橙的吸附  | 83 |
| 3.5.1 | 合成与表征             | 84 |
| 3.5.2 | 结构与性能             | 84 |
| 参考文献  |                   | 89 |

### 第4章 多级孔碳在CO<sub>2</sub>气体吸附中的应用 92

|     |                        |    |
|-----|------------------------|----|
| 4.1 | CO <sub>2</sub> 的吸附法简介 | 93 |
| 4.2 | 碳基CO <sub>2</sub> 吸附材料 | 93 |

|       |                               |     |
|-------|-------------------------------|-----|
| 4.2.1 | 活性炭                           | 94  |
| 4.2.2 | 介孔碳                           | 95  |
| 4.2.3 | 碳纳米管                          | 96  |
| 4.2.4 | 石墨烯                           | 96  |
| 4.2.5 | 多级孔碳                          | 97  |
| 4.3   | 氮掺杂碳基 CO <sub>2</sub> 吸附材料    | 99  |
| 4.3.1 | 氮掺杂提高 CO <sub>2</sub> 吸附性能的机理 | 99  |
| 4.3.2 | 氮掺杂方法                         | 99  |
| 4.3.3 | 氮掺杂活性炭                        | 100 |
| 4.3.4 | 氮掺杂介孔碳                        | 101 |
| 4.3.5 | 氮掺杂碳纳米管                       | 102 |
| 4.3.6 | 氮掺杂石墨烯                        | 102 |
| 4.3.7 | 氮掺杂多级孔碳                       | 102 |
| 4.4   | 多级孔碳对 CO <sub>2</sub> 的吸附性能   | 106 |
| 4.4.1 | 合成与表征                         | 106 |
| 4.4.2 | 结构与性能                         | 107 |
|       | 参考文献                          | 111 |

## 第 5 章 多级孔碳在储氢领域的应用 115

|       |                    |     |
|-------|--------------------|-----|
| 5.1   | 储氢技术简介             | 116 |
| 5.2   | 碳基储氢材料             | 117 |
| 5.2.1 | 活性炭                | 118 |
| 5.2.2 | 碳纳米纤维              | 119 |
| 5.2.3 | 碳纳米管               | 119 |
| 5.2.4 | 石墨烯                | 121 |
| 5.3   | 氢溢流概述              | 122 |
| 5.3.1 | 氢溢流机理              | 122 |
| 5.3.2 | 碳材料中产生氢溢流作用的方法     | 123 |
| 5.3.3 | 通过氢溢流作用提高碳材料储氢量    | 124 |
| 5.4   | 多级孔碳在储氢领域的应用研究进展   | 126 |
| 5.5   | 镍掺杂多级孔碳块体材料在储氢中的应用 | 127 |
| 5.5.1 | 合成与表征              | 127 |
| 5.5.2 | 结构与性能              | 128 |
|       | 参考文献               | 132 |

## 第 6 章 多级孔碳在超级电容器中的应用 136

|     |         |     |
|-----|---------|-----|
| 6.1 | 超级电容器概述 | 137 |
|-----|---------|-----|



|       |                         |     |
|-------|-------------------------|-----|
| 6.1.1 | 超级电容器的结构                | 137 |
| 6.1.2 | 超级电容器的特点                | 138 |
| 6.1.3 | 超级电容器的分类                | 140 |
| 6.2   | ▶ 超级电容器用碳电极材料           | 141 |
| 6.2.1 | 活性炭                     | 141 |
| 6.2.2 | 活性炭纤维                   | 142 |
| 6.2.3 | 碳气凝胶                    | 142 |
| 6.2.4 | 碳纳米管                    | 142 |
| 6.2.5 | 介孔碳                     | 143 |
| 6.2.6 | 石墨烯                     | 143 |
| 6.2.7 | 碳化物衍生碳                  | 144 |
| 6.3   | ▶ 多级孔碳在超级电容器领域的应用研究进展   | 144 |
| 6.3.1 | 硬模板法制备的 HPC             | 145 |
| 6.3.2 | 软模板法制备的 HPC             | 147 |
| 6.3.3 | 软硬模板相结合法制备的 HPC         | 148 |
| 6.3.4 | 模板活化相结合法制备的 HPC         | 149 |
| 6.3.5 | 高温炭化法制备的 HPC            | 151 |
| 6.3.6 | 嵌段共聚物炭化法制备的 HPC         | 152 |
| 6.3.7 | 炭化活化法制备的 HPC            | 153 |
| 6.3.8 | 高温卤化法制备的 HPC            | 157 |
| 6.3.9 | 真空干燥法制备的 HPC            | 158 |
| 6.4   | ▶ 钴掺杂多级孔碳块体材料在超级电容器中的应用 | 158 |
| 6.4.1 | 合成与表征                   | 159 |
| 6.4.2 | 结构与性能                   | 160 |
|       | 参考文献                    | 165 |

## 第 7 章 多级孔碳在锂离子电池领域的应用 169

|       |                       |     |
|-------|-----------------------|-----|
| 7.1   | ▶ 锂离子电池概述             | 169 |
| 7.1.1 | 锂离子电池的特点              | 169 |
| 7.1.2 | 锂离子电池的工作原理            | 171 |
| 7.1.3 | 锂离子电池的体系组成            | 172 |
| 7.2   | ▶ 锂离子电池碳负极材料          | 174 |
| 7.2.1 | 石墨类碳材料                | 175 |
| 7.2.2 | 非石墨类碳材料               | 177 |
| 7.2.3 | 碳纳米材料                 | 180 |
| 7.3   | ▶ 多级孔碳在锂离子电池领域的应用研究进展 | 185 |
| 7.3.1 | 硬模板法制备的 HPC           | 185 |

|             |                 |            |
|-------------|-----------------|------------|
| 7.3.2       | 软模板法制备的 HPC     | 189        |
| 7.3.3       | 双模板法制备的 HPC     | 190        |
| 7.3.4       | 模板活化相结合法制备的 HPC | 192        |
| 7.3.5       | 高温炭化法制备的 HPC    | 192        |
| 7.3.6       | 炭化活化法制备的 HPC    | 193        |
| <b>参考文献</b> |                 | <b>196</b> |

## 第 1 章

# 多孔碳材料概述

多孔碳材料具有高的比表面积、发达的孔隙结构、优良的耐热和耐酸碱性等诸多优异性能，在吸附、催化、分离、储氢、超级电容器和锂离子电池等领域展现出良好的应用前景。开发来源广泛、成本低廉、制备工艺简单、性能优良的多孔碳材料是当今科学界的研究热点。本章介绍了多孔碳材料的结构、特点及合成方法，并介绍了典型的碳材料，包括活性炭、活性炭纤维、碳气凝胶、介孔碳、碳纳米管、石墨烯和碳化物衍生碳。

## 1.1 碳材料简介

碳材料伴随着人类走过了几千年的历史，在人类社会的发展过程中发挥着重要的作用。在 20 世纪之前，木炭、焦炭、炭黑等诸如此类的碳材料已逐渐被应用，并且推动了陶瓷、冶金和印刷业的发展。进入 20 世纪，随着工农业和国防工业的发展，碳材料更是以惊人的速度发展，相继出现了碳（石墨）纤维及其复合材料、活性炭纤维、碳分子筛等，并成功应用于宇航、潜艇、原子能、航空领域。20 世纪末期，富勒烯、碳纳米管和有序介孔碳材料的出现，体现了碳材料发展的巨大进步。这些新型碳材料具有密度小、耐高温、抗化学腐蚀、高导电、高导热、热膨胀小等一系列优异的特性，是军民两用的新材料，备受各国政府和工业界的重视，其发展和应用对提高军事实力和工业产品的竞争力都是至关重要的，已成为衡量一个国家科技水平、军事和经济实力的标志之一。进入 21 世纪，新型碳材料也一直是科技创新的前沿领域，英国曼彻斯特大学的两位科学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺洛肖洛夫由于首次发现了石墨烯而获得 2010 年度的诺贝尔物理学奖。石墨烯是由单层  $sp^2$  杂化的碳原子组成，具有六边形蜂巢状二维晶体结构，是一种新型碳质纳米材料，也是构建其他碳纳米材料的结构基础。石墨烯具有高的比表面积，突出的导热性能和力学性能等，在电子、信息、能源和新

材料等诸多领域有着巨大的应用前景。石墨烯的发现有效促进了一个完备碳材料结构体系的形成(图 1.1),该结构体系包含了各个维度的碳材料,其家族成员包括富勒烯、碳纳米管、石墨烯以及体相石墨。完整的碳系家族对科学研究具有重要的指导意义,为人们深入研究碳材料并开发其潜在应用提供了强有力的理论基础。

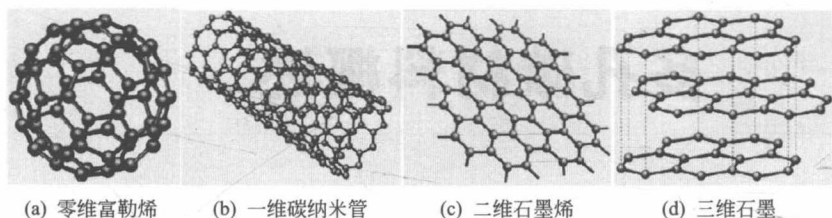


图 1.1 由碳元素构成的从零维富勒烯到三维石墨的碳材料结构体系

## 1.2 多孔碳材料简介

多孔材料是当前材料科学领域中发展较为迅速的一类新材料,尤其是孔径在纳米数量级的多孔材料,具有许多独特的性质和较强的应用性,引起了当前学术界和工业界的广泛重视。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,多孔材料根据孔径大小可分为微孔材料( $d < 2\text{nm}$ )、介孔材料( $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$ )和大孔材料( $d > 50\text{nm}$ )。

多孔碳材料是指具有不同尺寸孔隙结构和较高比表面积的、以碳素为主体骨架的一种固体材料。根据孔径大小多孔碳材料可以分为微孔碳材料、介孔碳材料和大孔碳材料。根据结构特点,又可以分为无序多孔碳材料和有序多孔碳材料。其中,无序多孔碳材料的孔道不是长程有序的,孔道形状不规则,孔径大小分布范围也较宽。

多孔碳材料不仅具备碳材料化学性质稳定、耐高温、耐酸碱性和价格低廉等优点,而且具有比表面积大、孔道结构规则、孔隙发达、孔径可调节、密度低、导电性能良好等一系列优良性质。凭借上述良好的性能优势,多孔碳材料在环境治理、能源储存、石油化工、电子通信、交通运输、航空航天和生物医药等诸多领域具有非常广泛的应用价值。

近年来,多孔碳材料的研究工作十分活跃。无论是多孔碳材料的制备方法的创新和改善,还是多孔碳材料的物理性能方面,都取得了长足的发展和突破。总体来说,多孔碳材料均朝着高比表面积、高孔隙率和有序的孔道结构等方面发展,以使材料的孔结构和性能达到整体最佳的状态。

## 1.3 多孔碳材料的合成方法

随着现代科技的飞速发展,多孔碳材料的应用领域在不断地拓展,人们对于多孔碳材料的结构和性能要求也越来越高,孔道结构有序、孔径大小均一的高性能多孔碳材料逐渐成为人们追求的目标,这促使研究人员不断地寻求和探索多孔碳材料的合成方法。目前常用的合成方法主要有活化法、共混聚合物炭化法、有机凝胶炭化法和模板法。其中,采用模板法得到的多孔碳材料具有规则有序的孔结构和较窄的孔径分布,是合成多孔碳材料最为成功和有效的方法。

### 1.3.1 活化法

活化法是指使用不同类型的活化剂与碳材料进行混合,并与碳原子发生反应,从而改变碳原子的排列方式,部分反应的碳原子发生气化或脱落,从而形成大量的孔间隙,增加材料的比表面积和孔容积。活化法应用范围广,适于大规模、批量生产多孔碳材料。然而,活化法所得多孔碳材料的孔径分布范围比较宽,在微孔和介孔范围内均有分布,而且在活化过程中会因活化剂的不同而引入部分杂原子。活化法又可以分为物理活化法、化学活化法和催化活化法。

#### 1.3.1.1 物理活化法

物理活化法是指利用二氧化碳、水蒸气、空气(氧气)等氧化性气体与碳材料内部的碳原子反应,通过开孔、扩孔和造孔而形成发达的孔隙结构,进而较大幅度地增加材料的比表面积和孔容积。反应主要分为炭化和活化两个阶段。炭化是将原材料加热,预先除去其中的可挥发成分,制成有利于下一步活化所用的炭化料。炭化过程的实质是有机物的热解过程,主要包括热分解反应和热缩聚反应两个过程。在高温条件下,有机化合物中所含的氢和氧等元素被逐渐分解,碳原子不断环化、芳构化,结果使氢、氧、氮等原子的含量不断减少,碳含量不断富集,最终形成富碳或纯碳物质。炭化过程分为三个反应阶段,分别为 $400^{\circ}\text{C}$ 以下的一次分解反应, $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的氧键断裂反应, $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的脱氧反应。活化阶段通常发生在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,其作用是清除炭化过程中积蓄在孔隙结构中的裂解产物,以提高孔容积和比表面积。

物理活化法制备多孔碳材料的生产工艺简单,且不存在设备腐蚀和环境污染等问题,所得产品不需要清洗,可直接使用,因此工业上通常采用该种活化方式进行多孔碳材料的生产。但物理活化所选用的气体活化剂反应活性相对较弱,难以在碳质前驱体内部形成发达的孔隙结构,通常水蒸气活化所制备的多孔碳材料的比表面积在 $1000\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 左右,孔容低于 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

#### 1.3.1.2 化学活化法

化学活化法是将化学试剂(活化剂)与碳前驱体原料按一定比例混合均匀后,

在惰性气氛下进行炭化和活化制备多孔碳材料的方法，其实质是通过活化剂渗入碳颗粒的结构内部并在高温下与碳发生化学作用而形成丰富的孔隙。化学活化法因原料不同制造方法也不同，但其工艺过程基本一致，即：原料制备→与化学活化剂混合→低温脱水（300~500℃）→高温活化（500~900℃）→水洗（或酸洗）→干燥→产品。常用的活化剂有碱或碱土金属的氢氧化物以及一些盐或酸，目前应用较多的化学活化剂有 KOH、NaOH、ZnCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等。

化学活化法的优点是炭化和活化过程可以同步完成，且所需的反应温度低，碳收率高，多孔碳材料内外均匀性好，比表面积高。然而，所制得的多孔碳材料中残留的活化剂会对孔隙造成堵塞，必须经洗涤将其去除。此外，化学活化过程中的副产物容易腐蚀设备并造成环境污染，从而限制了该方法的实际应用。

### 1.3.1.3 催化活化法

催化活化法是在传统活化法基础上发展起来的一种制备富含介孔的多孔碳材料的方法，通过在碳材料中添加金属化合物组分，如 Fe、Co、Ni 的化合物或稀有金属化合物等，活化时利用金属离子对结晶性较高的碳原子起选择性气化作用，以增加碳材料微孔内部表面活性点，从而使微孔被扩充为介孔。同时，气化产物向材料表面逸出时形成的孔道也将作为孔隙残留在最终的碳材料中。催化活化法有两种方式：一种是将金属化合物添加到原料中，然后进行炭化和活化过程；另一种是采用碳材料在金属无机盐溶液中浸渍后干燥去除溶剂，再进行高温活化。根据活化剂的不同，其相应的催化活性也不同，催化剂在活化过程中对材料的表面侵蚀、造孔等的影响与其物理、化学性质、结构及反应条件有关。催化剂的负载方法、加工过程的工艺参数和催化剂活性元素本身的性质等都影响催化剂活化组分的最终分散度及有效性。

尽管催化活化法是一种比较有应用前景的制备多孔碳材料的方法，但是该方法也存在致命的缺点，即金属会不可避免地进入到碳材料内部。在水溶液中使用该方法制备多孔碳材料时，金属阳离子会被溶解，这样即使是只存在痕量金属离子，也会造成严重的后果。

## 1.3.2 有机凝胶炭化法

有机凝胶炭化法主要通过控制碳源前驱物凝胶化之间的结构来调变所合成材料的孔径尺寸。碳源前驱物凝胶在炭化之前形成三维网状结构，溶剂填充在所形成的三维网状结构的孔隙之中，经过高温炭化过程形成多孔碳材料，即碳气凝胶。其制备机理最早由 Tamon 等人<sup>[1]</sup>提出，首先甲醛和间苯二酚在碱性条件下加成生成多元羟甲基间苯二酚中间体，然后中间体之间缩聚反应生成以亚甲基键或亚甲基醚键连接的基元胶体颗粒，基元胶体颗粒再进一步生长形成团簇，这些团簇进一步交联形成三维网络状织物，称为水凝胶。为保持水凝胶的网状结构，减少其在干燥过程中的结构收缩，通常采用超临界 CO<sub>2</sub> 干燥法脱除孔隙内的溶剂，以得到三维网状结构的有机气凝胶。此凝胶再经高温炭化脱除非碳元素，即可得到同样具有三维网

状结构的碳气凝胶。

碳气凝胶结构的改变与催化剂种类及浓度、原料浓度及配比、溶剂种类、凝胶化温度、超临界干燥-炭化工艺等有关,因此可通过控制制备条件实现对碳气凝胶结构的调控。有机凝胶炭化法也存在一些缺陷,例如制备过程周期长、仪器设备要求较高、制备条件比较苛刻、生产成本较高等,从而在一定程度上限制了该方法的实际应用。

### 1.3.3 共混聚合物炭化法

共混聚合物炭化法是由两种聚合物(其中一种作为碳材料前驱体,高温下形成碳质材料,另一种是可通过加热除去并形成孔隙的聚合物,称为致孔剂)以物理或化学方法进行混合成型,炭化后除去致孔剂,从而在碳前驱体中形成孔隙(图1.2)。孔容通过改变两种前驱体的混合比例进行控制,而孔隙的尺寸和形貌可由碳前驱体混合状态进行调控。常用的致孔剂有两类:一类是液体,如水、甘油、油酸等,该类致孔剂在炭化处理时直接逸出或者发生分解而逸出,同时在碳材料中形成一定的孔隙,这些孔隙的大小及分布状态可以通过调节致孔剂的添加量和种类等在一定范围内进行控制;另一类是固体,如炭黑等,炭化时可以在碳前驱体和致孔剂的界面形成介孔。

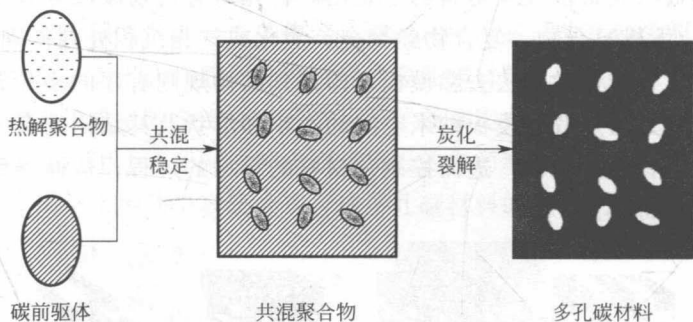


图 1.2 共混聚合物炭化法制备多孔碳材料的过程示意图

采用共混聚合物炭化法制备多孔碳材料可以避免金属离子带来的负面影响。然而该方法所制备的多孔碳材料仍存在比表面积低、孔径分布宽、孔容较小和闭孔较多等问题。其原因之一在于该方法属于聚合物物理共混改性技术,共混聚合物体系中碳前驱体聚合物和热分解聚合物之间没有化学键连接,仅依靠分子间的作用力结合在一起。共混聚合物体系形成的微相分离结构在碳前驱体聚合物固化过程中容易发生反应诱导相分离,导致热分解聚合物在后续的热处理过程中致孔作用不明显,炭化后制得的多孔碳材料具有比表面积较低,孔径分布不均等特点。

### 1.3.4 模板法

上面所介绍的多孔碳材料的制备方法虽然可以得到孔径分布在微孔、介孔或大

孔范围内的多孔碳材料，但是孔道结构有序性差，而且在高温炭化过程中孔道结构难以调控，会形成一些盲孔、闭孔等，从而降低多孔碳材料的性能。此外，上述制备方法都存在一定局限性：传统活化法和共混聚合物炭化法无法有效控制所得多孔碳材料的孔结构，催化活化法无法避免金属离子带来的负面影响，而有机凝胶炭化法则受到昂贵的超临界干燥设备的限制。因此上述几种方法都不是制备多孔碳材料的理想方法。

模板法是一种可以从近于分子级别的纳米尺度来设计并控制聚合物前驱体结构的有效方法，通过采用特殊的炭化过程使这种微观结构得以保存并发生炭化反应，从而得到与传统意义上完全不同的多孔碳材料。目前为止，模板法被公认为是调变碳材料孔结构最有效和最有前途的方法。模板法所制备的多孔碳材料具有孔结构可调控、孔径分布较窄、孔道排列有序、比表面积较大、孔系网络内部相互连通等优点。根据模板结构和性质的不同，模板法可分为硬模板法和软模板法两类。

#### 1.3.4.1 硬模板法

硬模板法是指首先合成具有多孔孔道结构的模板物质，然后通过一定的处理程序将碳前驱物填充到模板物质的孔道中，在前驱物转化为目标物质之后，采取不破坏目标物质结构的方法去除模板物质，最终得到与硬模板成反相关系的多孔材料。图 1.3 是硬模板法制备多孔碳材料的示意图，首先将有机物碳源导入无机模板的孔隙中得到有机/无机复合物，复合物经聚合、炭化或气相沉积处理得到碳/模板的复合物，然后用适宜的化学方法去除模板，即得到结构规则有序的多孔碳材料。由此可见，硬模板法是通过改变模板纳米空间的大小和形状及其结构的有序性，使其中有机物的炭化过程受到限制，进而控制碳材料的结构的过程，从而得到具有规则孔道结构的多孔碳材料。

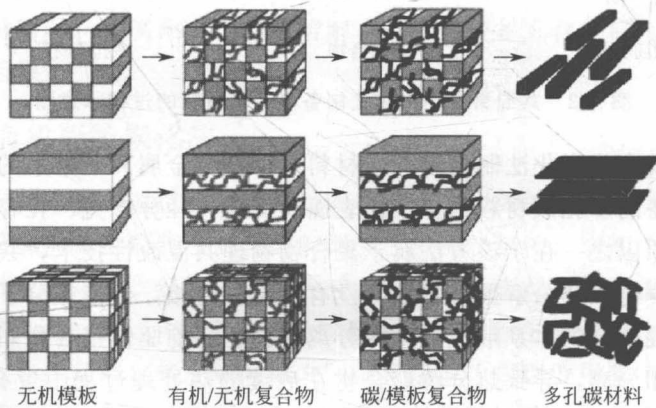


图 1.3 硬模板法制备多孔碳材料的示意图<sup>[2]</sup>

采用硬模板法得到的多孔碳材料的形貌和结构是由所使用模板的形貌和结构决定的。其中模板的形貌可分为纳米棒状、纳米纤维、纳米球形及纳米颗粒等；组成



成分由单组分、两种或两种以上的复合组分构成。一般硬模板的选取需要模板材质具有一定的刚性,以便支撑,在后续反应中的孔结构不会坍塌,模板墙壁的连通性也是非常关键的,是反向复制材料能否得到完美呈现的重要因素。

目前,沸石、介孔氧化硅、胶体晶体等已经分别用作微孔碳材料、介孔碳材料及大孔碳材料制备的硬模板剂。硬模板法被认为是制备具有高性能多孔碳材料的最有效的方法,该方法优点在于硬模板刚性比较强,结构稳定,所得多孔碳材料能够很好地保持原有的结构,孔径均匀可控。其缺点是所使用的模板剂需要额外进行制备,增加了制备过程的操作复杂性,并且最后还需要牺牲模板,导致多孔碳材料的生产成本较高,难以进行工业化生产,应用局限性也较大。

#### 1.3.4.2 软模板法

软模板法是以两亲性分子或嵌段共聚物为模板,与选定的碳材料前驱体在有机溶剂或水相中通过氢键、亲/疏水作用或离子配位作用等进行有机-有机自组装得到复合的纳米胶束,然后固化前驱体形成三维交联的刚性结构,最后炭化该复合物,从而得到有序多孔碳材料,其制备过程如图 1.4 所示。软模板法成功合成多孔碳材料有四个关键的因素:①前驱体能自组装形成纳米结构;②至少存在一种造孔的组分及一种成碳的组分;③造孔的组分能够承受成碳组分炭化所需的温度;④成碳组分能够形成高度交叉连接的聚合物材料,并且能在分解和去除造孔组分时保持其纳米结构。软模板法相对来说合成步骤简单,合成条件容易控制,可以通过改变模板剂的种类以及前驱体的比例合成出具有不同形貌及孔道结构的多孔碳材料。软模板法与硬模板法最重要的区别就是在有机模板的自组装过程中,分子或基团在分子水平上可控,并可通过氢键、亲疏水相互作用、离子配位等作用对模板的空间结构进行调控。模板与碳前驱体之间的相互作用是采用软模板法成功合成多孔碳材料的关键。

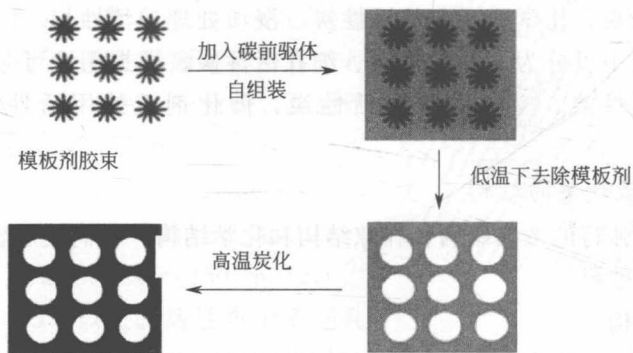


图 1.4 软模板法制备多孔碳材料的示意图<sup>[3]</sup>

软模板法合成多孔碳材料可以大致分为两类合成路径,溶液挥发诱导自组装法(evaporation induced self-assembly, EISA)和水相合成法(又称水热法合成)。EISA法采用易挥发物质(如乙醇,四氢呋喃等)为溶剂,在室温下随着溶剂的缓慢挥发,体系中的表面活性剂和前驱体的浓度逐渐增大,直至溶剂挥发完毕,从液