

功能多孔材料的 控制制备及其电化学性能研究

GONGNENG DUOKONG CAILIAO DE
KONGZHI ZHIBEI JIQI DIANHUAXUE XINGNENG YANJIU

● 韩丽娜 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

功能多孔材料的控制制备及其 电化学性能研究

韩丽娜 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2019

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了碳材料及过渡金属氧化物的电催化性能（包括氧还原、氧析出催化反应）及其在锌-空气电池中的应用；改性碳材料在超级电容器中的应用以及过渡金属氮化物（氮化钛）@氮掺杂碳复合材料的储锂性能。重点介绍了碳材料的定向调控及其在电催化性能、锌-空气电池性能及超级电容器性能等，过渡金属氧化物 TiO₂ 材料的定向调控及其锌-空气电池性能，过渡金属氮化物（氮化钛）/氮掺杂碳复合材料的构筑及其储锂性能。

本书可供从事能源、材料、化工、动力、物理等领域的科技工作者和相关科研人员使用，也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

功能多孔材料的控制制备及其电化学性能研究/韩丽娜
著. —北京：冶金工业出版社，2019.1

ISBN 978-7-5024-7970-1

I. ①功… II. ①韩… III. ①功能材料—多孔性材料—
—电化学—化工设备—研究 IV. ①TQ150.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 302474 号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 常国平 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红 禹蕊

责任校对 郑娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7970-1

冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销；三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2019 年 1 月第 1 版，2019 年 1 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16；12.25 印张；302 千字；185 页

53.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题，本社营销中心负责退换)

前 言

当今能源和环境问题已经成为制约经济发展的主要因素，传统的能源利用方式由于资本投入大、产出经济效益小、环境污染大等缺点，已经不再适应经济的可持续发展和人与自然和谐发展的要求。锂离子电池、锌-空气电池、超级电容器等储能器件具有能源利用效率高、环境污染小等特点，目前已经成为人们研究的热点技术。电极材料的结构和特性影响储能器件的电化学性能。多孔材料具有比表面积高、孔隙率大等优点被广泛应用于电催化、电池、以及超级电容器等领域。多孔材料中的介孔和大孔结构有利于物质的快速传输；微孔结构有利于提高材料的比表面积，从而为反应提供更多的接触面积。因此合理搭配微孔和介孔/大孔结构（相互连接的微孔和介孔）是一种有效的提高材料性能的方法。除此之外，杂原子掺杂也是提高材料性能的有效方法之一。

本书以具有特定形貌和结构的超分子自组装化合物为模板剂或者前驱体，构筑了空心结构材料、多级孔材料，并针对这些材料在电催化、锌-空气电池、超级电容器、锂离子电池等储能器件中的应用进行了研究。首先采用 X 射线衍射分析 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、氮气吸附-脱附仪、拉曼光谱 (Raman)、X 射线光电子能谱分析 (XPS)、X 射线吸收精细结构 (XAFS) 等分析手段，系统地研究了掺杂或者复合后材料的结构，然后通过旋转圆盘电极 (RDE)、旋转环盘电极 (RRDE)、循环伏安、恒电流充放电等手段研究了改性后材料的电化学性能。探讨了电催化反应过程、超级电容器储能机理以及储锂机理，为新型储能器件的进一步开发和应用提供理论基础和实际应用依据。

本书所涉及的所有相关实验和表征测试等均在上海交通大学化学与化工学院完成。在成稿和修改的全过程中，始终得到上海交通大学陈接胜教授和李新昊特别研究员的具体指导和帮助，在此表示衷心的感谢。同时，感谢昆明理工大学张英杰教授、隋育栋博士对本书提供的意见和帮助。

感谢国家自然科学基金（资助号：51802134）、第 11 批中国博士后科学基

金特别资助（资助号：2018T110999）以及昆明理工大学高层次人才引进项目启动经费对本书所涉研究工作的资助。

由于著者水平所限，加之时间仓促，书中难免存在缺点和错误，敬请广大读者批评与指正。

韩丽娜

2018年9月

目 录

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 多孔材料的形成机理	3
1.2.1 液晶模板机理	4
1.2.2 协同作用机理	5
1.2.3 电荷密度匹配机理	6
1.3 多孔材料的制备方法	6
1.3.1 溶胶-凝胶法	8
1.3.2 热分解法	10
1.3.3 直接合成法	11
1.3.4 沉积法	13
1.4 多孔材料的催化性能研究	15
1.4.1 电催化	15
1.4.2 光催化	26
1.4.3 其他催化	29
1.5 多孔材料在储能中的应用	29
1.5.1 金属-空气电池	30
1.5.2 燃料电池	36
1.5.3 超级电容器	37
1.5.4 锂离子电池	47
1.6 本书主要内容	52
参考文献	53
2 实验部分	66
2.1 实验材料与设备	66
2.2 材料形貌与结构表征	68
2.3 电化学性能表征方法	70
参考文献	73
3 石墨氮掺杂微孔/介孔纳米网状碳材料的制备及其电催化性能研究	74
3.1 概述	74
3.2 g-N-MM-Cnet 催化剂及对比样品的制备	75
3.2.1 g-N-MM-Cnet 催化剂的制备流程图	75

3.2.2 g-N-MM-Cnet 催化剂及参比样品的制备	75
3.3 结果与讨论	77
3.3.1 硬模板剂对 g-N-MM-Cnet 催化剂形貌的影响	77
3.3.2 P123 对 g-N-MM-Cnet 催化剂形貌的影响	82
3.3.3 DCDA 对 g-N-MM-Cnet 催化剂形貌的影响	83
3.3.4 煅烧温度对 g-N-MM-Cnet 催化剂形貌和结构的影响	84
3.3.5 参比样品 Ir/C 催化剂	90
3.3.6 g-N-MM-Cnet 的电催化性能研究	90
3.3.7 g-N-MM-Cnet 在 Zn-air 电池中的应用	96
3.4 本章小结	99
参考文献	100
4 氮掺杂微孔/介孔网状碳材料的制备和电化学性能研究	102
4.1 概述	102
4.2 N-MM-Cnet 材料的制备	103
4.3 结果与讨论	104
4.3.1 N-MM-Cnet 材料的形貌及结构表征	104
4.3.2 g-N-MM-Cnet 材料的电化学性能	113
4.3.3 g-N-MM-Cnet 材料的循环稳定性	116
4.3.4 两电极 (对称性) 超级电容器	117
4.4 本章小结	120
参考文献	121
5 使用超分子自组装模板剂制备 TiO₂ 空心材料及电催化性能研究	124
5.1 概述	124
5.2 TiO ₂ 空心材料的制备	125
5.2.1 TiO ₂ 空心材料的制备流程图	125
5.2.2 三聚氰酸-三聚氰胺及对比模板剂的制备	126
5.2.3 TiO ₂ 空心材料的制备	126
5.3 结果与讨论	127
5.3.1 CM 化合物的表征	127
5.3.2 CM 化合物@TiO ₂ 材料的表征	128
5.3.3 TiO ₂ 空心材料的电催化性能	135
5.3.4 CM 化合物@TiO ₂ 材料 (过渡金属离子掺杂 TiO ₂) 的性能	135
5.3.5 TiO ₂ 和过渡金属掺杂 TiO ₂ 空心结构材料的性能表征	137
5.3.6 Co-TiO ₂ -400 空心结构材料优异电催化性能的来由	140
5.3.7 Co-TiO ₂ -400 空心结构材料的光催化性能的研究	142
5.4 本章小结	143
参考文献	144

6	Co²⁺掺杂 TiO₂纳米颗粒的电催化性能研究	147
6.1	概述	147
6.2	催化剂的制备	148
6.3	结果与讨论	149
6.3.1	Co ²⁺ 掺杂 TiO ₂ 纳米颗粒形貌表征	149
6.3.2	Co ²⁺ 掺杂 TiO ₂ 纳米颗粒的结构表征	152
6.3.3	Co ²⁺ 掺杂 TiO ₂ 纳米颗粒的电催化性能	156
6.3.4	Co ²⁺ 掺杂 TiO ₂ 纳米颗粒的锌-空气电池性能	161
6.4	本章小结	166
	参考文献	167
7	TiN/NC 复合材料的制备及其储锂性能研究	171
7.1	概述	171
7.2	TiN@NC 复合材料的制备	172
7.3	结果与讨论	173
7.3.1	TiN@NC 复合材料的形貌表征	173
7.3.2	TiN@NC 复合材料的结构表征	175
7.3.3	TiN@NC 复合材料的电化学性能	180
7.4	本章小结	183
	参考文献	183

1 绪 论

1.1 概述

科学技术的发展和新型科研领域的探索，推动了人们对各种传统材料及功能材料的深入了解与研究。同时，对这些材料的深入探索也在不断地改变人类对社会与自然的认知，为人类社会的发展与进步提供坚实的物质基础。在众多的纳米材料中，多孔材料在材料学、化学以及物理学等领域一直备受关注，随着其研究的不断深入和发展成熟，已经成为跨学科的研究热点之一，其在石油化工、生物技术、环境治理净化、信息技术等重大科学技术以及工业生产领域内都有重要的应用。

多孔材料是指含有微孔、介孔或者大孔等孔结构的材料。与其他材料相比较，多孔材料具有相对密度低、比强度高、比表面积大、隔音、隔热、渗透性好等优点被广泛应用于各个领域。自然界中存在很多多孔材料，如竹子、蜂窝、六角形细胞、肺泡、有序大孔材料、介孔聚合物材料以及微孔聚合物材料等，如图 1-1 所示^[1,2]。合理设计和模仿自然界

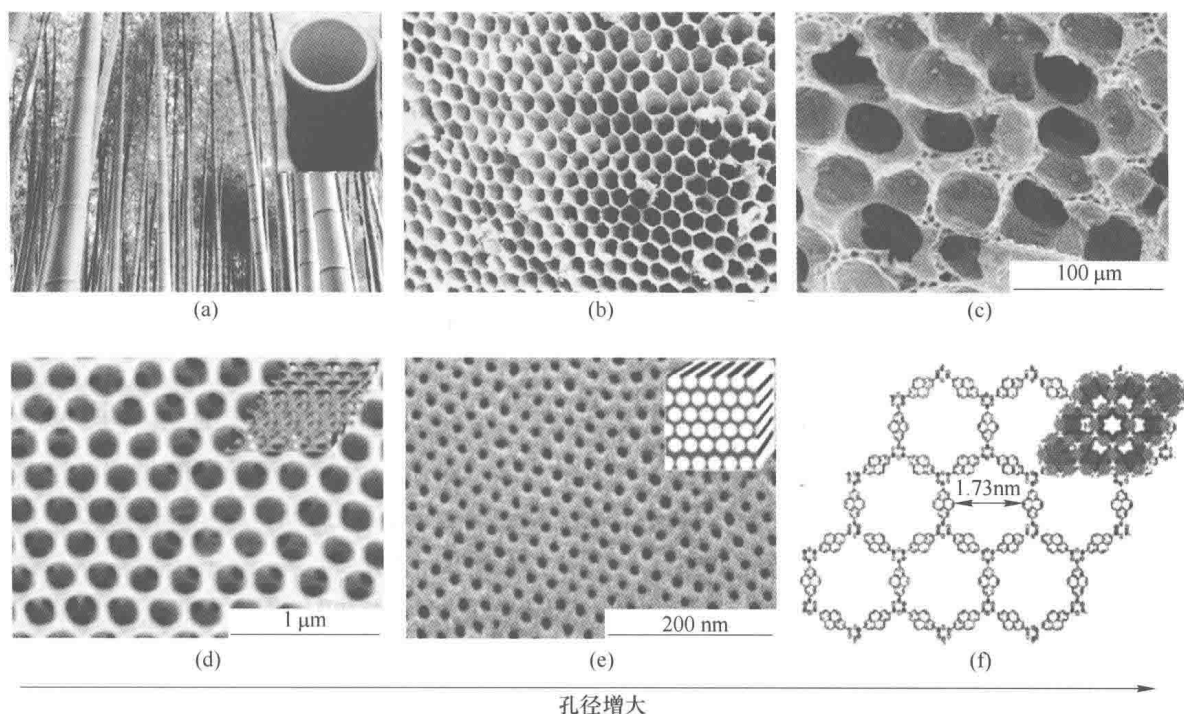


图 1-1 自然界中存在的和合成的不同孔径尺寸的多孔材料

(a) 竹子；(b) 马蜂窝；(c) 小鼠肺中的肺泡组织；(d) 直接模板法制备出的有序大孔聚合物；(e) 由嵌段共聚物自组装而成的有序介孔聚合物；(f) 有序微孔聚合物

中存在的多孔结构材料，早已成为一个重要的研究课题。多年来，人们使用不同的合成方法合成不同种类的多孔材料，如分子筛、多孔碳材料、多孔金属材料、多孔金属氧化物以及多孔聚合物材料等^[3]。

通常情况下，根据孔径尺寸大小，多孔材料可分为三类：微孔（孔径尺寸小于 2nm）材料、介孔（孔径尺寸介于 2~50nm 之间）材料和大孔（孔径尺寸大于 50nm）材料^[4]。很多形貌的孔材料含有的不只是一种孔结构，通常含有微孔、介孔和大孔中的两种或者三种孔结构。其中，微孔和介孔可以有效的提高材料的比表面积，为吸附或者化学反应提供更多的活性位点，而大孔和孔径较大的介孔有利于大分子的通过^[5]。研究最多的是由微孔、介孔和大孔结构组成的纳米多级孔材料，这种材料通常具有较大的比表面积和孔隙率、易扩散、易塑、高稳定性、晶粒尺寸可控、化学组分可控以及形貌多样性等优点，如图 1-2 所示^[6]。不同孔结构之间可通过协同效应产生更优异的性能，比如更有利于药物和生物蛋白质的负载及缓释，在光子晶体、催化、吸附分离、传感器、电池材料吸附和分离等领域也有着广泛的应用前景^[7]。因此，很多人致力于开发新颖的合成方法制备新型多级孔材料，使材料具有更优异的性能和更广阔的应用领域。



图 1-2 微孔和介孔纳米材料的重要性能

研究表明，三维多孔材料可以提供相当高的比表面积和大的孔容，不仅有利于电子在纳米催化剂表面转移，更有利于反应物在材料中进行传输^[8]。比如，在碳材料中，含有多级孔结构的石墨烯材料通常具有优异的导电性、电催化性能等，其特殊的孔结构和多种孔结构的组合使多孔石墨烯材料在电化学储能和能量转移器件中具有较高的能量密度以及倍率特性等^[9]。因此，怎样合理调节多孔材料的尺寸、形貌、组分和结构以提高多孔材料的性能及应用价值，对多孔材料的发展起着至关重要的作用。

近年来，纳米科技逐渐渗透到相变储能和催化领域，纳米多孔材料（如介孔二氧化硅分子筛、金属-有机骨架材料和多孔过渡金属氧化物等）因其具有较大的比表面积、较强的吸附特性以及较多的不饱和位点等特点，可以实现活性组分与多孔载体的协同作用。诸多典型纳米多孔材料丰富了纳米材料的范畴，同时纳米多孔材料的表面修饰及精细合成也为其应用领域的扩展提供了新的途径。因此，基于纳米多孔材料的改性成为了未来纳米多孔材料应用研究的核心思路和发展趋势。

1.2 多孔材料的形成机理

由于多孔材料的电子、光学、磁性、催化性能和力学性能取决于材料的本征性质，而这些本征性质和材料的种类和物相等密切相关，通过调控材料的晶型、结构等可以在一定程度上提高材料的性能，除此之外提高材料的比表面积、孔径分布和孔容等也是提高材料的性能的一种有效的方法。因此，可通过设计具有不同孔结构和特殊形貌来提高材料的性能。通常来讲，制备多孔材料的方法主要包括模板法、乳液法以及喷雾热分解方法等。模板法是制备形貌均一、孔径分布均一的多孔材料最有效的方法^[10,11]。模板法是利用多孔材料作为模板剂，通过一定的技术将目标材料负载在模板上，然后经过退火、腐蚀或者溶解等方法将最初的模板剂移除，最终制得与模板剂形貌和尺寸类似的纳米多孔材料。按照使用的模板剂不同，主要分为乳液聚合物模板法、生物模板法、胶晶模板法以及多孔氧化铝模板法等。

在使用模板法合成多孔材料的过程中主要涉及以下三个主要组分：在组装过程中起导向作用的模板剂、为反应提供场所的溶剂和用来生成孔壁的物种。多孔材料的合成需要这三个组分中任何两个组分之间具有较强的相互作用。其中，模板剂与物种（包括有机物和无机物）之间的相互作用是多孔纳米材料的主要影响因素，是不同多孔材料合成过程中存在的共同点。这种相互作用力通常包括静电作用力、氢键作用以及配位键等。

对于不同的反应体系，模板剂和物种之间的相互作用力不同，可以得到不同结构的反应产物。例如，Antonelli 等人采用有机胺作为模板剂合成多孔 TiO_2 ^[12]，制备的 TiO_2 材料表现为虫洞状孔结构。多孔 TiO_2 结构的形成是由于电中性的胺与钛低聚物之间的氢键作用引起的。由于钛源的反应速率快，难以控制其水解和缩合速率，因此得到的介孔 TiO_2 是呈现出虫洞般的有序结构，而不是有序的介孔结构。反应体系对超分子自组装模板剂和无机物种的水解和缩聚，溶剂起着重要的作用。Yang 等人第一次采用协同自组装过程制备介孔 TiO_2 ^[13]，在非水系溶液中（乙醇中）通过四氯化钛作为前驱体，三嵌段共聚物 P123（聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物）作为模板剂，使用常用的溶剂蒸发自组装方法制备介孔二氧化钛，由于反应过程中是在无水体系中进行，水解和缩聚速率降低，前驱体和模板剂之间通过弱配位键作用相互结合，最终形成具有高比表面积和孔分布的六边形或者六方形介孔 TiO_2 材料。

在水溶液中，钛源极易水解生成大块颗粒状的 TiO_2 材料，不利于在模板剂表面水解成固定结构的多孔材料。但是在酸性醇溶液中，钛源水解速率明显降低。因此，可以通过调节不同溶液和表面活性剂等来控制纳米材料的形貌^[14]。Yusuke Yamauchi 等人在酸性四氢呋喃溶液中^[15]，具有三个不同化学单元的不对称三嵌段共聚物自组装成聚合物胶束，铂（2,4-戊二醇）与聚苯乙烯核之间的强疏水相互作用，异丙醇钛与聚（乙烯基吡啶）壳之间的静电相互作用力，能够直接合成介孔 Pt 纳米颗粒修饰的介孔 TiO_2 材料，如图 1-3 所示。

使用模板剂合成多孔材料的反应原理，针对使用不同反应体系合成有序介孔材料，提出了以下几种反应机理：液晶模板机理^[16]、协同作用机理^[17]、电荷密度匹配机理^[18]和广义液晶模板机理^[19]等。

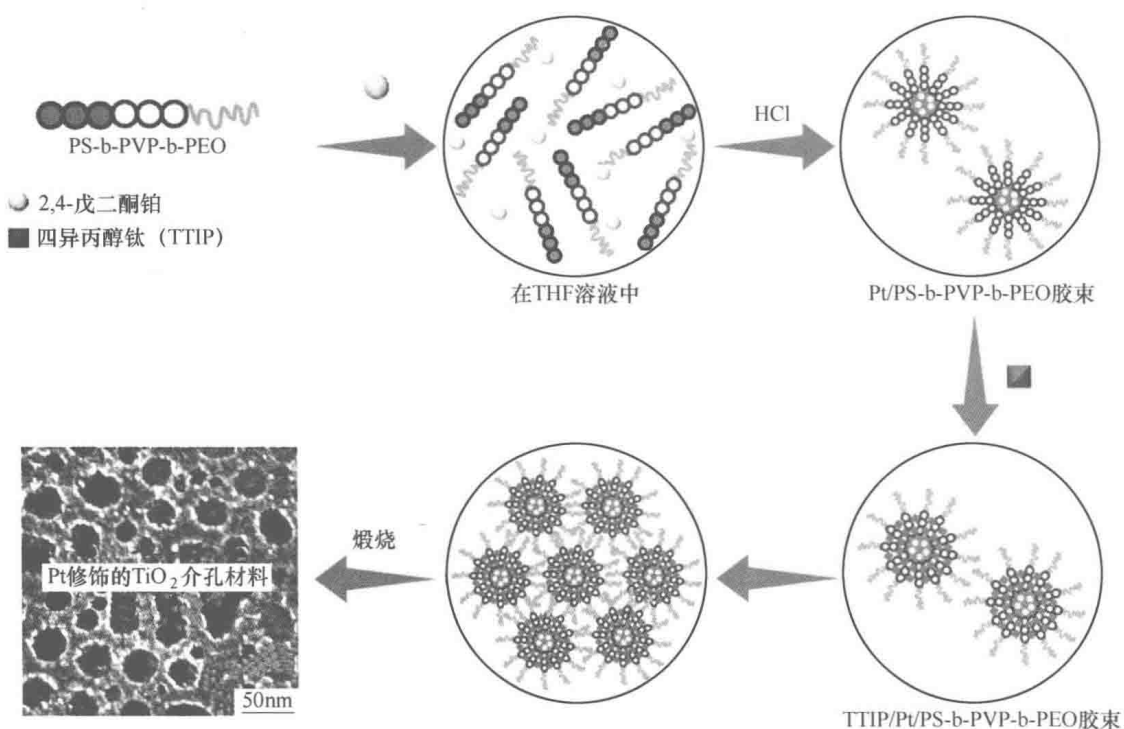


图 1-3 使用聚合物胶束自组装合成 Pt 修饰的 TiO₂ 介孔材料示意图

1.2.1 液晶模板机理

液晶模板机理最早是由 Mobil 公司为了解释 M41S 系列分子筛的合成机理提出的，如图 1-4 所示。该机理认为具有两性基团的表面活性剂在水等溶剂中形成胶束，胶束的形状取决于溶剂以及表面活性剂的浓度等。加入无机或者聚合物单体与胶束之间通过非共价键相互作用，沉淀或者聚集在胶束之间或者孔隙内，进一步聚合固化形成无机物或者有机聚合物。他们的依据是高分辨电子显微镜成像和 X-射线衍射结果与表面活性剂在水中生成的溶致液晶的相应实验结果非常类似。也就是说，液晶模板机理是基于合成产物和表面活性剂溶致液晶相之间具有相似的空间对称性而提出的，可以认为介孔分子筛的合成是以表面活性剂的不同溶致液晶相为模板。目前液晶模板机理也用于解释其他多孔材料的合成机理^[20]，比如合成介孔金属材料^[21]。使用这种合成方法合成多孔材料需要特殊的实验条件，比如高浓度的非离子表面活性剂，表面活性剂的高含量增加了前驱体溶液的黏性。

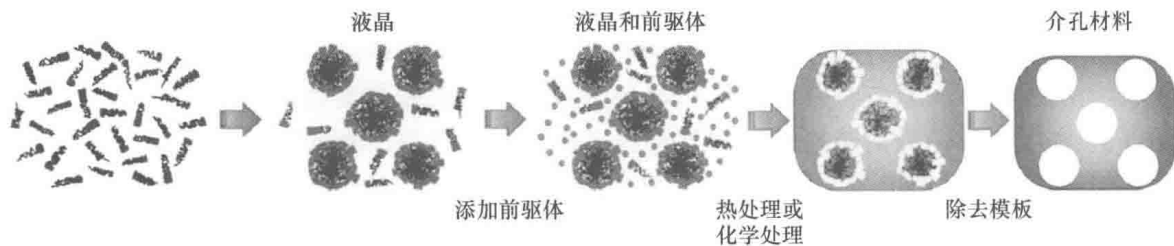


图 1-4 利用液晶模板作用合成纳米多孔材料的形成过程

液晶模板机理可解释表面活性剂浓度及反应温度等因素对产物结构的微区相转变规

律, 可利用表面活性剂胶束的有效堆积参数与不同溶致液晶相结构之间的关系, 指导如何利用不同结构的表面活性剂或加入助剂来设计合成不同结构的介孔分子筛等。但是考虑到表面活性剂的液晶相对溶液的性质非常敏感, Mobil 公司的 Kesge 等人又提出另外一种可能的途径: 硅物种的加入导致它们与表面活性剂胶束一起, 通过自组装作用形成六方有序结构。但是, 随着人们对介孔材料研究的深入, 液晶模板机理的适用性受到限制。由于表面活性剂在水溶液中生成液晶相需要较高的浓度 (例如, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 在 28% 以上可以生成六方相, 生成立方相则需要约 80% 以上), 而实际上 MCM-41 在很低的表面活性剂浓度下就能得到 (如 2%), 即使合成立方相的 MCM-48 也无需非常高的表面活性剂浓度。而且 MCM-41 可在模板剂胶束不能稳定存在的温度 ($>170^{\circ}\text{C}$) 下形成。此外, 在水溶液中不能形成胶束的短链表面活性剂作为模板剂仍可合成 MCM-41 或类 MCM-41 材料。因而液晶模板机理很快就被否定了^[22]。

1.2.2 协同作用机理

液晶模板机理简单直观, 却无法解释所有合成纳米多孔材料的实验现象, 比如在不同浓度的小分子前驱体溶液、不同的离子表面活性剂等条件下, 可以得到不同形貌的胶束等自组装化合物。如图 1-5 所示, 协同作用机理认为在合成有序介孔材料时, 介观结构是通过前驱体和表面活性剂的共同作用组装形成的。与液晶模板机理不同的是, 无机 (或者有机) 小分子和表面活性剂一起分散到溶液中, 这些无机 (或者有机) 小分子通过分子间的相互作用力聚集在一起, 这些相互作用力来自于离子表面活性剂和水解的溶胶-凝胶前驱体之间的静电吸引力、氢键作用或配位键等相互作用。随着反应的继续进行, 这些杂化前驱体-表面活性剂簇凝聚自组装成纳米复合物, 最终形成该前体包围的液晶相, 并且此模板材料可以从溶液中析出^[23]。通过解释协同作用机理的过程可以发现, 无机或者有机前驱体的凝聚速率小于表面活性剂的自组装速率, 如果其凝聚过程在形成液晶相之前发生, 就会析出没有模板剂的前驱体, 最后导致形成无序的结构材料。协同作用机理有助于解释介孔分子筛合成中的诸多实验现象, 具有一定的普遍性, 同时还可以适用于一些非硅介孔材料的合成。值得一提的是, 利用该机理, Stucky 小组首次在酸性条件下实现了氧化硅介孔分子筛的合成, 如 SBA-1、SBA-3、SBA-15 和 SBA-16 等^[22]。

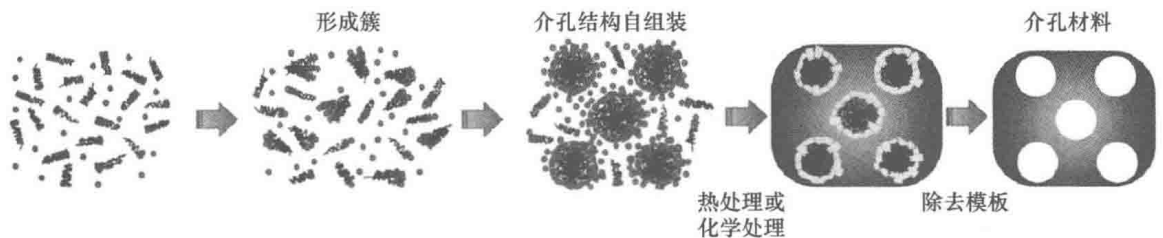


图 1-5 利用协同作用合成纳米多孔材料的形成过程

无机物通过库仑力与模板剂相互作用, 在模板剂外表面包裹 2~3 层原子层的无机物, 然后自发地聚集在一起堆积成具有一定形貌的结构, 同时伴随着无机盐的水解、缩聚, 经过一定时间后, 无机物种在模板剂表面完全水解形成无机物/模板剂复合物。通过化学刻蚀等方法除去模板剂后即可得到多孔材料^[24]。利用无机物与模板剂的相互作用力制备多

孔材料最早是在形成 MCM-41 过程中提出来的^[25]。

1.2.3 电荷密度匹配机理

Monnier 等在液晶模板模型基础上提出了“电荷密度匹配机理”，该机理主张有机、无机离子在界面处的电荷匹配。他们认为在 MCM-41 材料的合成过程中，溶液中首先形成由阳离子表面活性剂和阴离子硅源通过静电吸引作用而成的层状相，当硅源物种开始在界面沉积、聚集收缩时，无机相的负电荷密度下降。为了保证与表面活性剂之间的电荷密度平衡，带正电表面活性剂亲水端的有效占据面积增加，以达到电荷密度相匹配，从而使层状结构发生弯曲，层状介孔结构转变为六方相的介孔结构。利用这个机理可以用来合成六方晶型介孔磷酸盐氧钒材料($[CTS]VOPO_4 \cdot zH_2O$)、碲钒等材料^[26,27]。

除了上述的反应机理之外，还提出了其他的机理解释，例如 Huo 等人在液晶模板机理的基础上提出了广义模板机理并归纳出 7 种不同类型的无机物与表面活性剂基团之间的相互作用方式^[28]，从而将液晶模板机理推广到非硅组成的介孔材料的合成中。他们认为，首先表面活性剂分子与无机前驱体之间靠协同模板作用成核形成液晶相，然后进一步缩聚形成介孔结构。

硅酸盐片选机理是由层状聚硅酸盐为前驱体制备介孔无机固体材料^[29]。单层聚硅酸盐与烷基三甲基化铵溶液形成 Kanemite 季铵盐嵌入物，焙烧后可以得到介孔无机固体材料。但是，这些机理用以解释在特殊条件下合成的某些特殊的介孔材料不具备普遍意义。目前，最为经典和最被普遍接受的机理仍然是液晶模板机理和协同作用机理。在协同作用机理中，无机或者有机前驱体的凝聚速率和表面活性剂的自组装速率对于合成介孔材料起着重要的作用，如果无机或者有机前驱体的凝聚速率小于表面活性剂的自组装速率，则可以形成有序的介孔材料^[30]。与此相反，如果无机或者有机前驱体的凝聚速率大于表面活性剂的自组装速率，则生成无序的多孔材料^[31]。因此，可以通过控制无机或者有机前驱体的凝聚速率和表面活性剂的自组装速率来得到不同孔（比如多级孔）结构的材料。

1.3 多孔材料的制备方法

模板法 (templating method) 是最常用、最有效的合成多孔结构材料的方法。模板法中常用的模板剂通常包括硬模板剂和软模板剂两种模板剂^[32]，模板剂的结构和性能严重影响到多孔材料的性质。其中硬模板剂主要包括自组装胶体晶体、多孔硅或者 SiO_2 、分子筛、多孔氧化铝、碳纳米管，以及经过特殊处理的多孔高分子薄膜等^[33]。除此之外，三维含孔结构的材料也被广泛应用于合成具有可控多孔结构和形貌的金属、金属氧化物、碳和其他多孔材料^[34]。通过采用液晶体系，开发出了使用软模板法合成多孔材料。软模板则包括表面活性剂、聚合物、生物分子及其他有机物质等^[35]。

利用各种不同的模板和沉积过程有助于合成具有良好结构的多孔材料。但是对于传统的模板剂来讲，在表面或者多孔模板剂中铸造其他材料，首先需要使用表面活性剂进行表面官能团化，这样在一定程度上增加了合成步骤、耗时以及增加成本^[36]。在使用模板法合成多孔材料的过程中，超分子自组装在其中起着重要的作用。一方面超分子自组装的化合物可以作为模板剂用来合成多孔材料，另一方面可以在模板剂表面发生超分子自组装过程，经过碳化、除模板等过程用来合成多孔碳材料等^[37]。

在驱动力作用下，超分子自组装是分子间自发组合形成一类结构明确、稳定、具有某种特定功能或性能 of 分子聚集体或超分子结构的过程。超分子组装构筑的驱动力包括氢键、配位键、 $\pi-\pi$ 键相互作用、电荷转移、分子识别、范德瓦尔斯力、亲水/疏水作用等。这类聚集体一般指同种或异种分子间的长程组织，具有特殊的结构和功能，并且具有可逆的性质。这种可逆性经常由于协同效应及热力学转变而加强，却往往因为分子识别方向的合成及交联而丧失，成为自发的而且不可逆的组装。超分子自组装体系可以将分子的流动性和有序性结合起来，并且在宏观水平上表现出良好的组织能力和功能。超分子自组装与分子周围的物理化学环境有着密切的关系，分子之间不同的作用力或者能量的变化会导致形成不同结构形貌的自组装结构，并且超分子组装体形成的驱动力往往不是单一的，多数情况下是以某一种作用力为主，几种作用力协同作用的结果。因此，可通过调节超分子周围的环境和不同分子之间的作用力，来研究分子是如何通过协同效应组装成稳定的超分子结构。

通过超分子自组装过程形成的超分子自组装模板剂是由带有丰富官能团的小分子化合物通过氢键、范德华力或者其他非共价键之间相互作用形成的表面具有确定结构的材料。通常这种模板剂表面带有丰富的官能团，有利于金属或者金属氧化物的前驱体在其表面进行水解等反应形成复合结构。采用超分子自组装模板剂合成多孔材料是利用无机（或者有机）前驱体和模板剂两者之间的静电力、氢键、配位键等相互作用实现的。由于超分子自组装模板剂的弱相互作用，可以使用透析等方法除去模板剂，得到空心或者多孔结构材料^[38,39]。如图 1-6 所示^[40]，赵东元课题组用超分子 F127、酚醛树脂和正硅酸四丁酯自组装后形成介孔聚合物/SiO₂ 纳米复合材料，在氮气保护下，经过 900℃ 煅烧后形成介孔 C/SiO₂ 复合材料，如果用 HF 溶液腐蚀掉 SiO₂，可以得到介孔碳材料，如果把 SiO₂ 纳米复合材料在 500℃ 下煅烧除去碳材料，可以得到介孔 SiO₂ 材料。

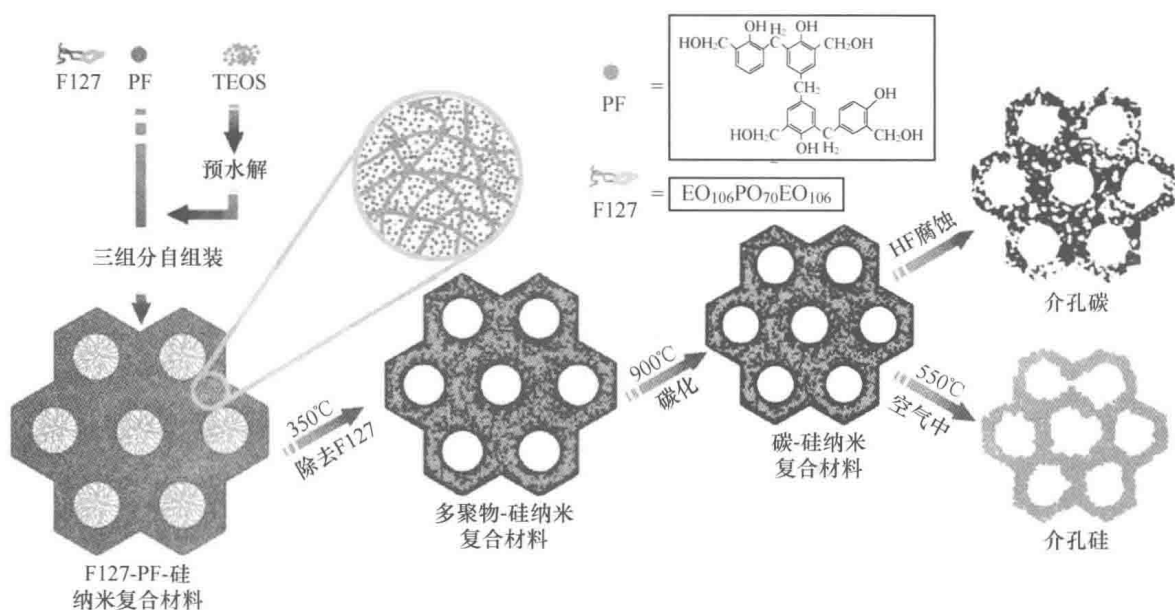


图 1-6 三组分共组装成有序介孔高分子/硅和碳/SiO₂ 纳米复合材料，以及相应的有序介孔二氧化硅和碳框架

通常为了合成具有多孔结构的碳材料，目前一般使用小分子有机物在模板剂表面发生自组装聚合反应，经过碳化、去模板等过程得到含有微孔、介孔或者大孔的碳材料^[41]。此时，如果要使自组装的材料能够稳定存在，必须满足以下两个条件：第一，要有足够的非共价键存在以保持体系的稳定；第二，分子之间这种以非共价键结合的作用力要大于它们与溶剂或者其他材料之间的相互作用力，以保证聚集体在碳化等过程中不会被解离成小分子化合物而挥发。

Qinghong Ai 等人使用纳米 CaCO_3 作为模板剂^[42]，首先将嵌段共聚物 PS-b-PVP-b-PEO 溶解于 THF 溶液中，使用铂 (II) 2, 4-戊二酮作为疏水性 Pt 源溶解于含有聚合物的 THF 溶液中，滴加一定量的 HCl 溶液后产生胶束，如图 1-7 所示。在此过程中负载亲水性阳离子聚合物聚（丙烯酰胺盐酸盐）聚苯胺作为碳源，在 N_2 气氛下 600°C 恒温 3h 碳化后，用稀盐酸除去模板剂得到多孔碳材料。寻找反应条件温和、易于操作、一步就能完成多孔材料和孔结构的合成与组装的化学方法将对多孔材料的工业化生产和应用具有重大意义。Liu 等人^[43]以双表面活性剂为软模板合成的粒径可调的氮掺杂介孔碳球，可调的主要参数有：颗粒尺寸范围 40 ~ 750nm，比表面积范围 67 ~ 1295 m^2/g ，孔体积范围 0.05 ~ 0.84 cm^3/g 。实验发现，氮掺杂介孔碳球的颗粒尺寸大约在 150nm 时，展现出最高的催化活性，他们认为该合成策略可被应用于其他杂原子掺杂碳球的制备。

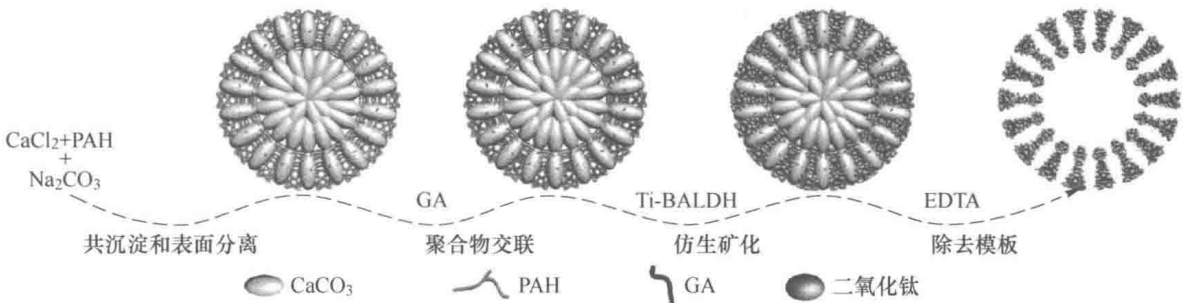


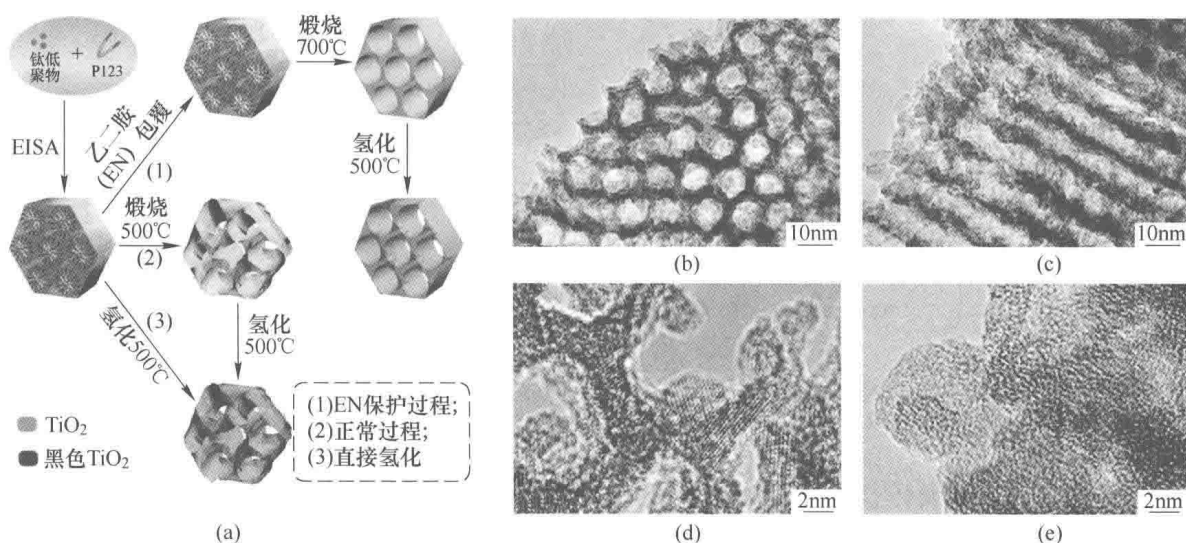
图 1-7 PGTi 微胶囊的原理制备过程

在使用超分子自组装反应过程制备多孔材料过程中，常用到的合成方法有溶胶-凝胶法、热分解法、水热/溶剂热法、电化学沉积法和原子层沉积法等。

1.3.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶反应 (sol-gel reaction) 是一种被广泛应用在科学和工程中的湿化学技术。前驱体，如金属醇盐和金属盐类形成的化学溶液 (溶胶)，用于随后的凝胶化过程。首先前驱体水解，在随后的缩合反应中，透明溶液开始成为综合任意一种网络聚合物或分离的胶体粒子的网络 (凝胶)。相当多的氧化物，如 Al、Si、Ti、Zn 和 Zr 的氧化物可以通过溶胶-凝胶反应过程制备^[44,45]。Wei Zhou 等人用三嵌段共聚物 P123 自组装复合物作为模板剂^[46]，使用乙二胺包覆后，经过 700°C 煅烧后得到介孔 TiO_2 材料，然后在 500°C 中进行 H_2 还原可以得到介孔黑色 TiO_2 材料，如图 1-8 所示。

除此之外，溶胶-凝胶反应模板法可以用来合成复合结构材料，除去模板剂后即可得到多孔材料。Hellmut Eckert 等人采用溶胶-凝胶的方法制备 $\text{GaPO}_4\text{-SiO}_2$ 复合物^[47]，首先将一定量的硝酸镓加入到正硅酸四乙酯的异丙醇溶液中，然后溶解于一定量的水中，使用

图 1-8 溶胶-凝胶反应制备介孔黑色 TiO_2 材料过程及产物

- (a) 介孔黑色 TiO_2 材料的合成过程示意图; (b) 介孔黑色 TiO_2 材料的 TEM 图 (沿 $[100]$ 晶面方向);
 (c) 介孔黑色 TiO_2 材料的 TEM 图 (沿 $[110]$ 晶面方向); (d), (e) 介孔黑色 TiO_2 材料的 HRTEM 图

2mol/L 的氨水或者 1mol/L 的硝酸调节溶液的 pH 值至 1.35。搅拌 12h 后得到的澄清溶液涂在表面平坦的载体上然后置于 50°C 下进行凝胶化形成散装透明干凝胶。首先将干凝胶置于 100 或者 200°C 下加热 12h 后转移到石英容器中, 在 650°C 下煅烧几个小时即可得到 $\text{GaPO}_4\text{-SiO}_2$ 复合物, 除去 SiO_2 后即可得到多孔 GaPO_4 材料。

使用溶胶-凝胶法最重要的一步是要控制原料的水解和缩聚速率, 防止水解过快形成纳米颗粒聚集体, 或者缩聚过快形成块状缩聚体。具有化学式 $\text{M}(\text{OR})_x$ 的过渡金属醇盐, 比如 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 等通常不稳定极易发生水解。通过控制一些反应条件, 如 pH 值、温度和溶剂等方法降低前驱体的水解速率^[48]。Chun-Hua Yan 等人选择合适的温度和湿度, 采用溶胶凝胶和蒸发诱导自组装的方法, 使用三嵌段共聚物 P123 作为模板剂制备介孔 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 材料^[49]。在酸性条件下 (通常 pH 值小于 4), 过渡金属醇盐 $\text{M}(\text{OR})_x$ 中的 OR 基团很容易被 H^+ 质子化, 因此金属 M 变成亲电性, 和 H_2O 结合形成水解的物质如 $\text{M}(\text{OH})_z(\text{OR})_{x-z}$, 随后这些物种发生缩合。在酸性条件下, Sang Il Seok 等人使用三嵌段共聚物 F127 作为模板牺牲剂^[50], 1, 3, 5-三甲苯胺作为溶胀剂制备介孔 TiO_2 材料, 其孔径的大小取决于 1, 3, 5-三甲苯胺的加入量。

有些有机化合物不包含羟基、氨基或者羧基官能团, 不能通过氢键或者静电力与硅源发生自组装, 不能被用作合成介孔硅的模板剂。Chen 等人发现有机物可以和乙醇/水的混合溶液形成均质相溶液, 在质量分数为 5% 的氨水溶液中, 有机物可以和硅源结合生成介孔硅^[51]。通过研究在合成介孔硅的过程中模板剂的种类、模板剂的用量以及氨水的浓度对介孔硅孔径的影响发现, 孔径和模板剂分子尺寸的大小无直接关系, 但是可以通过调节模板剂的浓度得到不同孔径尺寸的介孔硅。当氨水的浓度为 5% 时, 硅源形成凝胶的时间较短, 此时模板剂的聚集体充当孔的填充剂被形成的三维 SiO_2 材料捕获, 如图 1-9 所示。

除此之外, 在低温 (低于 10°C) 条件下也可以降低反应速率。例如, 在使用 TiCl_4 等极易水解的前驱体时, 通常将其在冰浴中分散到溶剂中, 抑制其水解。一般来讲, 在水解