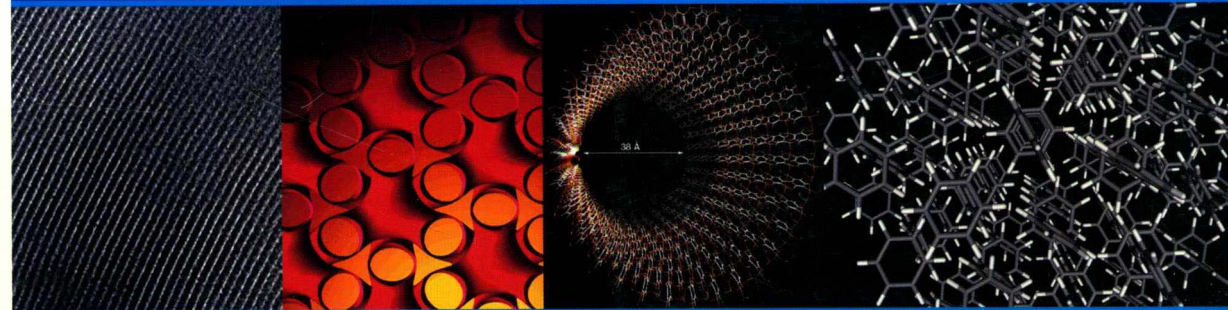


胡林◎著

有序介孔材料与 电化学传感器

Ordered Mesoporous
Materials and
Electrochemical Sensors



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

获得国家自然科学基金“基于化学振荡的酶联免疫农药残留高灵敏度快速检测”项目资助,项目号:30760137

获得国家自然科学基金“基于化学振荡动力学检测的酶联免疫诊断技术”项目资助,项目号:31160187

获得教育部高等学校博士学科点专项科研基金,“植物性农药与现代农药残留检测技术”项目资助,
项目号:20094404110004

有序介孔材料与 电化学传感器

胡 林 著

合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有序介孔材料与电化学传感器/胡林著. —合肥:合肥工业大学出版社,2013.12
ISBN 978-7-5650-1740-7

I. ①有… II. ①胡… III. ①材料科学—应用—电化学—化学传感器—研究
IV. ①TB3②TP212.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 315658 号

有序介孔材料与电化学传感器

胡 林 著

责任编辑 权 怡

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2013 年 12 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2015 年 6 月第 2 次印刷
邮 编	230009	开 本	787 毫米×1092 毫米 1/16
电 话	总 编 室:0551-62903038 市场营销部:0551-62903198	印 张	10
网 址	www.hfutpress.com.cn	字 数	201 千字
E-mail	hfutpress@163.com	印 刷	安徽联众印务有限公司
		发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-1740-7

定价: 35.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

内容简介

在以特异性强、灵敏度高、响应时间短为目标的高性能传感器的角逐中,有序介孔材料传感器以领跑者的形象赢得了越来越多的关注,并酝酿着一场前所未有的电化学分析技术变革。介孔材料是指孔径为 $2\sim 50\text{nm}$ 的多孔材料,其适中的孔径、独特的量子化学效应和远超出大孔材料的巨大表面积,赋予了其卓越的催化能力和优异的电化学特性。

本书为国内首部有关介孔材料应用于电化学传感器的专著,主要介绍了有序氧化硅介孔材料、碳介孔材料、二氧化钛介孔材料的合成方法与表征手段,在合成过程中所涉及的协同反应及自组装机理,介孔材料结构及孔径调控技术,介孔材料掺杂、负载及电极修饰对其电化学行为的影响,以及与介孔材料传感器相关的现代分析方法等内容。本书剖析了介孔材料传感器电化学直接检测、酶负载的介孔材料生化传感器检测、具有分离放大和高度特异性的酶联免疫-介孔材料传感器联合检测以及离子色谱-介孔材料传感器联合测定等全新电化学分析手段,展示了介孔材料传感器的最新研究成果及其在酶、蛋白质、DNA、核糖核酸、疾病标志物等生化检测领域发展的无限可能性。

本书可供大专院校、科研机构及高科技企业的相关科研人员参考,也可以作为电分析化学、生物化学、纳米材料、表面与催化等专业研究生课程教材或参考书。

目 录

概 论	(1)
第一章 有序介孔材料	(4)
1.1 有序介孔材料的类别与形貌	(4)
1.1.1 介孔材料的类别	(4)
1.1.2 有序介孔材料的形貌	(5)
1.1.3 有序介孔材料的合成方法	(7)
1.2 介孔硅材料	(8)
1.2.1 介孔硅材料的合成方法	(8)
1.2.2 介孔硅材料的应用	(10)
1.3 介孔碳材料	(12)
1.3.1 介孔碳材料的合成	(12)
1.3.2 介孔碳材料的应用	(14)
1.3.3 复合介孔碳材料的发展	(16)
1.4 介孔钛材料	(17)
1.4.1 二氧化钛及其光催化特性	(17)
1.4.2 介孔钛材料的合成	(17)
1.4.3 介孔钛材料的应用	(20)
1.5 其他介孔材料	(21)
1.5.1 复合介孔材料	(21)
1.5.3 高分子介孔材料	(23)
1.6 介孔材料的表征	(24)
1.6.1 低温 N ₂ 吸附脱附	(24)
1.6.2 X 射线衍射分析	(25)
1.6.3 透射电镜分析 ^[65]	(26)

1.6.4	高分辨扫描电子显微镜(HRSEM)	(27)
1.6.5	X射线光电子能谱分析(XPS)	(27)
1.6.6	紫外-可见分光光度分析	(27)
1.6.7	差热-热重分析	(27)
1.7	有序介孔材料的发展与展望 ^[67]	(27)
	参考文献	(29)
第二章 有序介孔材料合成机理及介孔调控技术		(34)
2.1	有序介孔材料合成机理	(34)
2.1.1	液晶模板机理	(34)
2.1.2	广义液晶模板机理	(35)
2.1.3	配位体辅助模板机理	(36)
2.1.4	电荷匹配	(36)
2.1.5	协同共组装机理	(36)
2.1.6	静电作用模型	(37)
2.1.7	溶剂挥发诱导自组装机理	(38)
2.1.8	棒状自组装模型	(39)
2.1.9	层状折皱模型	(39)
2.1.10	有机-有机共组装机理	(39)
2.1.11	纳米浇铸机理	(40)
2.2	孔径调控技术	(41)
2.2.1	原料对孔径调节的影响	(42)
2.2.2	反应条件对孔径调节的影响	(45)
2.3	掺杂	(48)
2.3.1	掺杂简述	(48)
2.3.2	掺杂改性方法	(49)
2.3.3	元素掺杂改性	(50)
2.4	负载	(51)
2.5	介孔材料研究的主要问题	(56)
	参考文献	(58)
第三章 介孔碳与电化学传感器		(66)
3.1	介孔碳的结构与性质	(66)
3.1.1	六方结构(P6mm 空间群)	(67)

3.1.2	立方结构(Ia3d 空间群)	(68)
3.1.3	层状相(P2)	(68)
3.1.4	无序相	(69)
3.2	基于介孔碳的电化学传感器优点	(70)
3.3	介孔碳电化学传感器制备与应用	(73)
3.3.1	介孔碳修饰电极	(74)
3.3.2	介孔碳阵列	(76)
3.3.3	自组装介孔碳电极	(79)
3.3.4	介孔碳传感器的光谱表征	(81)
3.3.5	高灵敏度与选择性的介孔碳传感器应用	(82)
	参考文献	(85)
第四章 复合材料电极与电子转移 (93)		
4.1	亚铁氰化物复合电极	(94)
4.1.1	普鲁士蓝复合电极	(94)
4.1.2	过渡金属亚铁氰化物复合电极	(94)
4.2	二茂铁复合电极	(95)
4.2.1	吸附法与自组装法制备二茂铁修饰电极	(96)
4.2.2	共价键法制备二茂铁修饰电极	(96)
4.2.3	溶胶-凝胶法制备二茂铁修饰电极	(96)
4.2.4	电化学聚合法制备修饰电极	(97)
4.3	卟啉类复合电极	(97)
4.4	氧化还原酶复合电极	(98)
	参考文献	(103)
第五章 介孔材料免疫传感器 (110)		
5.1	免疫传感器	(110)
5.1.1	抗体-抗原相互作用	(110)
5.1.2	双抗夹心法测定	(111)
5.1.3	竞争法	(112)
5.2	介孔材料免疫传感器	(113)
5.2.1	介孔材料免疫传感器结构与性能	(113)
5.2.2	介孔碳双夹心法检测	(114)
5.2.3	介孔碳生物素-亲和素免疫检测	(117)

5.3 介孔材料电化学检测技术	(119)
5.3.1 电位型免疫传感器	(119)
5.3.2 电流型免疫传感器	(120)
5.3.3 伏安型免疫传感器	(122)
5.3.4 阻抗型免疫传感器	(123)
参考文献	(126)
第六章 介孔材料传感器应用	(131)
6.1 过氧化物、超氧化物检测传感器	(131)
6.2 介孔材料 pH、离子选择性电极	(134)
6.3 葡萄糖检测	(136)
6.4 多肽、蛋白质检测	(138)
6.5 DNA、RNA 片段检测	(140)
6.6 疾病标记物检测	(142)
参考文献	(144)

概 论

一辆汽车上的传感器超过 100 个，全球每年仅血糖电极片的销售额就超过 50 亿美元。传感器是一种集成了信号识别与信号转换的小型元器件，它如同现代社会的神经末梢，在感知并时刻调控着这个世界。作为现代工业、交通、环境、科研、军事、公共安全、生命科学与信息技术的基础元器件，传感器的市场需求量极大。其高技术、高附加值、高投资回报率的特点以及在高新技术产业链中的核心地位令几乎所有科技强国皆将其作为国家科技战略的重点领域大力扶持。我国传感器产业刚刚进入起步阶段，在质量和规模上与国际先进水平存在着代差。然而，我国材料特别是纳米材料的相关研究及从业人员超过 10 万人，研究成果处于国际前列。如果能将我国在材料方面的研究优势和人力资源优势转化为传感器领域的产业优势，就有可能最终打破欧、美、日对本行业的垄断，而近年来以介孔材料为基础的电化学传感器的迅速发展为我国赶超国际先进水平提供了一个稍纵即逝的机会。

电化学传感器结构简单、抗干扰能力强、分析简便、通常无需将待测物从混合物中分离即可测定。它的检测灵敏度高、响应时间短，可以做到实时检测与在线检测。因电化学传感器的输出值为电势、电流或电阻，检测信号可以方便地被传输、模数转换、处理、存储、显示并可准确快速的执行相应动作。该类传感器体积小、可靠性高、检测成本相对低廉，已成为各种环境污染物的监测，危险气体如 Cl_2 、 CO 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_x 的预警，废水中 COD、pH 值等的测量以及酶、多肽、DNA、核苷酸、疾病标志物等生化检测的首选。

在以特异性强、重现性好、灵敏度高、响应时间短为目标的高性能传感器的角逐中，有序介孔材料传感器正以领跑者的形象赢得越来越多的关注，并酝酿着一场前所未有的电化学分析技术变革。

介孔材料是指孔径在 2 ~ 50nm 多孔材料，其适中的孔径、独特的量子化学效应和远超出大孔材料的巨大表面积赋予其卓越的催化能力和优异的电化学特性。最早有关有序介孔材料的描述出现在 1969 年的美国专利文献中，但由于缺少直接表征手段，发明者并没有意识到这类材料的重要意义。1992 年，Mobil 公司在 Nature 杂志上首次报道了一类硅铝酸盐有序介孔材 M41S。该类材料孔径分布范围狭窄，介观结构有序，孔

结构呈高度规整的正六边形阵列。此后，随着合成技术的不断创新和发展，运用不同的表面活性剂和不同的组装路线，人们合成了一系列的硅基和金属氧化物的有序介孔材料，如，HMS、FSM，MAS、JLU、MSU、SBA-n 及 Al_2O_3 、 WO_3 、 ZrO_2 等，它们在催化、光、电、磁、热、压电等性能上展示出与常规材料完全不同的特点，介孔材料研究由此进入了全新的阶段，成为跨化学、物理、材料、生物等多学科的热点研究领域之一。

MCM41、SBA-15 等硅氧介孔材料的骨架和孔道内壁存在大量的 Si—OH，通过吸附或交联可引入各种活性基团，从而在催化、吸附、分离、光催化、生物降解、药物缓释、污水处理以及电化学传感器等领域展现出广泛的应用前景，特别是以硅氧介孔材料为模板制备出了有序介孔碳（OMC），为电化学传感器的发展注入了新的活力。

有序介孔碳是一种介稳态的碳晶体。它有着高度有序的孔道结构，较大的孔容，巨大的比表面积，良好的化学稳定性，出色的负载与催化活性。与石墨相似，OMC 是优良的导体，呈生物惰性。如果酶或蛋白质被吸附在 OMC 的介孔中，它们将保持良好的稳定性及生物活性，这一切特性都给这种新颖的电极材料增添了迷人的魅力。合成 OMC 最简单常用的方法是硬模板法，它是一种基于主客体模板效应的合成方法，过程简述如下：（1）以表面活性剂为结构导向剂合成有序介孔氧化硅模板；（2）在介孔氧化硅中填充碳前驱体；（3）高温碳化形成 OMC；（4）用 NaOH 或 HF 去除氧化硅模板得到 OMC。有序介孔碳的结构与模板结构完全互补，模板的壁厚决定了 OMC 的孔径大小，通过调整介孔氧化硅壁厚可以获得不同孔径的 OMC，而交联和负载了不同活性物种的 OMC 为化学修饰电极提供了无穷无尽的组合和源源不断的灵感。

化学修饰电极通过共价键键合、吸附或高聚物涂层等方法，把功能性的化学基团修饰在由导体或半导体制作的电极表面，形成具有某种特定性质的新型电极。以化学修饰电极为核心技术的电化学传感器构筑了近代电极体系，为当前十分活跃的电化学及电分析化学的前沿领域。化学修饰电极的问世突破了电化学中只限于研究电极/电解液界面的传统范围，开创了从分子层面人为控制和设计电极表面的时代。化学修饰电极按人们的意愿被赋予不同的功能，并表现出特定的物理化学性质。传统修饰电极的基底材料主要为碳、半导体和贵金属。在基底材料中，用有序介孔碳取代石墨或玻碳电极进行电极修饰，不仅可以获得较高的析氢过电位，而且可以获得良好的导电性，优良的耐化学腐蚀性，光滑清洁的表面，较低的背景电流，较高的重现性以及较低的成本，还可以通过交联或吸附酶、蛋白质（如细胞色素 C、肌红蛋白等）及众多的生化分子形成电化学生物传感器，通过促进电极表面和氧化还原蛋白之间的电子转移直接在电极上完成氧化还原反应或直接进行生物化学测定。有序介孔碳还是良好载体，能以其介孔表面负载和分散氧化还原催化剂或电子传递物，从而制备出性能优异的电化学传感器。用介孔半导体或介孔贵金属代替传统的半导体和贵金属后，其介孔既可以

通过选择性吸附或选择性扩散对参与的活性电极物质进行筛分，又可以在介孔这种微反应器中进行复杂的生化及化学反应，其催化与电化学特性的改善效果甚至出乎设计者的预料。在电化学传感器研究领域，介孔材料以其巨大的内表面积、神秘的量子效应、丰富多变的孔结构和高超的选择性为人们的想象力插上腾飞的翅膀，一次又一次地拓宽了人们的视野，成为电化学这门学科中研究参与者最多、成果最丰富、发展最为迅速的领域之一。

本书为国内首部有关介孔材料应用于电化学传感器的专著，主要内容为有序氧化硅介孔材料、碳介孔材料、二氧化钛等介孔材料的合成方法与表征手段，合成过程中所涉及的协同反应及自组装机理，介孔材料结构及孔径调控技术，介孔材料掺杂、负载及电极修饰对其电化学行为的影响，与介孔材料传感器相关的现代分析方法等。本书剖析了介孔材料传感器电化学直接检测、酶负载的介孔材料生化传感器检测、具有分离放大和高度特异性的酶联免疫-介孔材料传感器联合检测、离子色谱-介孔材料传感器联合测定等全新电化学分析手段，展示了介孔材料传感器在酶、蛋白质、DNA、核糖核酸、疾病标志物等生化检测领域发展的无限可能性。

本书既介绍了电化学传感器与介孔材料的基本概念、相关理论、应用范围、介孔材料传感器的优势与特点，又融汇了该研究领域国际、国内最新研究成果，展现了当今科技发展中各学科相互渗透、相互融合、共同进步的大趋势，揭示了材料科学、物理化学、生命科学、现代分析测试技术等多领域多学科交叉的魅力，为读者快速了解相关知识，迅速进入科研前沿开启了一扇机会之窗。

本书可供大专院校、科研机构及高科技企业的相关科研人员参考，也可以作为电分析化学、生物化学、纳米材料、表面与催化等专业研究生课程教材或参考书。

感谢(31160187)和(21163005)两项国家自然科学基金对本书的资助，感谢权怡副编审对本书的编辑和建议，感谢王娟、魏三春和王业贵在资料搜集与编写过程中的贡献。

第一章 有序介孔材料

有序介孔材料为 20 世纪末发展起来的新型材料。该材料具有高度有序规则的孔道结构,孔径大小可调,有很高的比表面。根据国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 的定义^[1],根据多孔材料孔直径的大小它们可分为三类:孔径小于 2nm 的材料为微孔材料 (microporous materials),代表材料有活性炭、硅钙石、沸石、分子筛等;孔径大于 50nm 的材料定义为大孔材料 (macroporous materials),主要有多孔玻璃、水泥凝胶等;孔径介于 2~50nm 的材料为介孔材料 (mesoporous materials),它包括无序的层状黏土以及有序的 SBA-n 系列等。

据文献记载,早在 20 世纪 70 年代人们就开始对介孔材料进行研究,还申请了多项专利^[2]。但由于当时制备的介孔材料有序性比较差,其表征技术也远远没有像今天这样先进,介孔材料并没有引起研究者过多的关注。直到 1992 年, Mobil 公司的科学家 Kresge 等^[3]才以表面活性剂为模板剂,采用水热合成法真正合成出高度有序的 M41S 系列 (包括 MCM-41、MCM-48 和 MCM-50) 氧化硅材料。这种氧化硅材料结构高度有序,其孔径大小均匀且在一定范围内可调,有较高强度和较大的比表面,这正是国际物理学家、化学家与材料学家苦苦寻觅的“梦之材料”。尽管它还没有大规模的生产,但人们已经意识到有序介孔材料在化学工业、信息技术、生物技术等领域的重要应用价值和巨大的发展潜力,深信它有可能成为 21 世纪纳米材料、信息技术和生物技术这三大支柱产业的突破口。

1.1 有序介孔材料的类别与形貌

1.1.1 介孔材料的类别

1. 按照化学组成分类

按照介孔材料不同的化学组成可以将其分为硅基介孔材料和非硅基介孔材料两大类^[4]。硅基介孔材料 (包括硅酸盐和硅铝酸盐等) 是最早报道、研究较为成熟、应用广泛的介孔材料,因其独特的结构可以用作催化剂的载体、吸附介质和有机大分子的

分离介质。非硅基介孔材料主要包括介孔碳材料、金属介孔材料以及过度金属氧化物、硫化物、磷酸盐以及高分子聚合物介孔材料等。近年来非硅基介孔材料的研究也取得了长足的进步，非硅材料一般有可变的化合价态，除了在吸附、分离及催化剂的载体等方面的应用外，还在光、电、磁、化学传感器等方面有着广泛的应用前景。如介孔钛材料在光催化领域应用广泛，在太阳能电池研究方面也开始崭露头角。然而，非硅基介孔材料也存在着一些普遍性的缺点，如热稳定性不够好，在高温脱模的过程中因容易坍塌而得不到预计的有序结构，容易造成孔径堵塞，比表面积和孔径较小，合成工艺还不够完备等，其合成工艺及应用研究还有待于进一步提高。

2. 按照介孔材料是否有序分类^[5]

按照介孔材料是否有序，可以将其分为无序介孔材料和有序介孔材料。无序介孔材料的孔型和形状比较复杂，这里不予赘述。有序介孔材料的孔型有可分为3类：定向排列的柱形孔如图1-1(a)，MCM-41；三维规则排列的多面体孔，如图1-1(b)，MCM-48；平行排列的层状孔，如图1-1(c)，MCM-50。

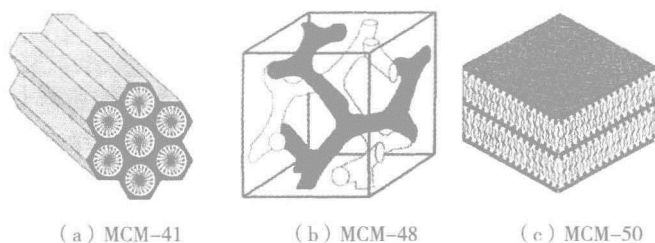


图1-1 M41S系列介孔材料示意图^[6]

(M41S系列介孔材料是由美国Mobil公司在1992年采用水热合成法得到的介孔材料，其中MCM-41为六方相，MCM-48为立方相，MCM-50为层状相。)

1.1.2 有序介孔材料的形貌

介孔材料可以有多种形貌，如管状、棒状、纤维状、层状等。介孔材料的孔壁为无定型结构，无机物与无机物之间存在着较弱的相互作用力，这使得介孔材料在合成过程中的宏观形貌调控成为可能。对于介孔材料的形貌调控，国内外研究者做了大量的工作，通过控制反应条件可以获得不同形貌的介孔材料，包括棒状、层状、纤维状、薄膜状等。不同形貌的介孔材料性质有一定差异，从而满足不同的应用需求，这也拓宽了介孔材料潜在的应用价值。Björk EM^[7]等人通过调节空间参数来改变介孔二氧化硅的形貌，分别获得了棒状和片状介孔材料。他们认为，在以介孔材料制备的分子筛和药物的输送系统中，如何控制介孔二氧化硅粒子的孔隙大小和形态对材料的性能至关重要。在这项工作中，他们系统地研究了各种合成参数的影响，特别是氟离子对介孔材料形貌的影响，对于如何改变粒子形态有了更深地了解。他们发现了孤立粒子形态的SBA-15。这类粒子有着不同寻常的短而宽的孔道，在不同浓度的 NH_4F 环境下

其形状可以从棒状改变为片晶。在粒子的形成机制上作者认为,如果壁材物质从泡沫胶束转变成多层脂囊,最后转变成圆柱状胶束,就可获得管状介孔材料。在这个系统中,氟离子的浓度强烈地影响着粒子的形成时间和它们之间的组合方式,从而改变了材料的形貌。

1. 介孔薄膜

薄膜一般有着显著的界面效应,新型功能性有序介孔薄膜的研究与合成在科学研究领域有着不可估量的价值。浸渍提拉法和旋转涂覆法是合成介孔薄膜最为重要的两种方法,它们能合成出包括光学薄膜、催化薄膜、化学传感器等一批具有较高应用价值的功能性有序介孔薄膜。浸渍提拉法^[5]是将整个洗净的基板浸入预先制备好的溶胶中,然后匀速将基板平稳的从溶胶中拉出,在黏度和重力的作用下基板表面形成一层均匀的液膜。当溶剂迅速挥发后,基板表面的溶胶迅速凝胶化,从而在基片的表面形成一层介孔薄膜。旋转涂覆法是另一种常用的制膜方法。该方法可以在耐高温基底材料上涂膜,反应条件温和且容易控制。在高速旋转的离心力作用下,涂膜均匀地覆盖在基底上,干燥后即可获得非常均匀的介孔薄膜。

2. 介孔微球

介孔材料的空心球在药物包裹、药物传输和代谢、人工细胞设计、电化学、特殊催化剂组装设计以及色谱分离等领域都有着巨大的应用价值。微球状介孔材料主要是在有机-水(主要有十二烷基肌氨酸钠、盐酸、水等)两相界面间通过自组装生成产物。控制搅拌速度可调控微球的颗粒大小,甚至可以合成出较大孔径的介孔微球。

如图1-2所示,图1-2(a)图所用的表面活性剂是十八烷基三甲基氯化铵(C_{18} TMACl),而图1-2(b)图所用的表面活性剂是二十二烷基三甲基氯化铵(C_{22} TMACl)。从图中可以看出,因不同链段长度表面活性剂的分散性能差异,合成出的介孔微球的孔径大小也不一样。若与粉末形态的介孔分子筛相比,这种介孔微球易于分散,合成过程更加简单、便捷。

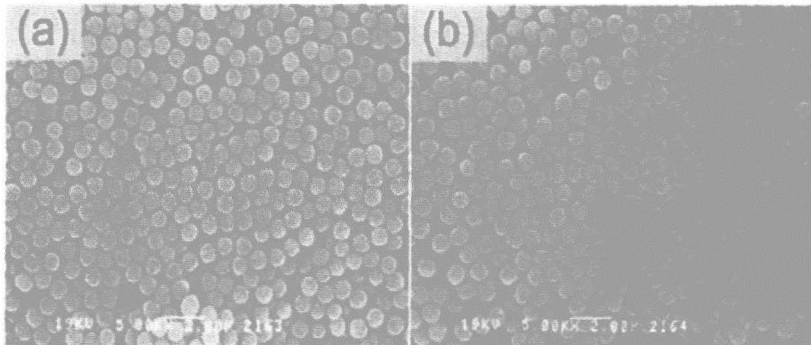


图1-2 不同链段长度表面活性剂合成介孔氧化硅微球扫描电镜照片^[6]

3. 介孔纤维

纤维状介孔材料为精细的近似一维结构，其吸附性和过滤性极好，孔隙度高。在电动汽车的兴起与发展过程中，超级电容器扮演了一个极其重要的角色。超级电容器一般为双电层结构，它能量密度高、使用寿命长，成为满足现代市场各种便携式电子器件和电动汽车需求的希望之星。如何发展集超薄、高储能、高功率、廉价、轻便及环保于一体的双电层电容器，引起了研究者的极大兴趣，他们在寻找理想的电极材料方面不惜余力，而介孔碳纳米纤维材料恰好因为拥有高比电容、高储能的潜质成为人们竞相研究的对象。目前较为成功的介孔纤维制备方法是静电纺丝法^[9]，这是一种独特的制备微、纳米纤维的技术。相比较气相沉积、激光气化沉积等合成方法，静电纺丝法具有工艺简单、环境友好、高效等特点，它所得到的单根纤维直径一般在几十纳米到几微米之间，且直径可控、比表面积大。人们通过循环伏安法（CV）、恒电流充放电法（CD）和电化学阻抗法（EIS）对介孔碳纳米纤维电极进行了电容性能的研究，结果发现，介孔碳纳米纤维（MCFs）的比电容值（CSC）可轻松超过 10^5 F/g，这在传统材料中是不可想象的，因为它比传统材料高出 3 个数量级。同时，它在 20 A/g 的高电流密度下，仍能保持很好的线性和对称性，经过稳定性测试后其比电容值仍保持在 99% 左右，其阻抗满足快速充放电的要求，这为超级电容器电极材料的研究带来了勃勃生机。

1.1.3 有序介孔材料的合成方法

有序介孔材料的合成方法发展迅速，其基本方法一般需要水、无机源、表面活性剂、酸或者碱等物质。合成方法主要包括水热合成法、溶胶-凝胶法、蒸发诱导自组合法、微波合成法、相转变法和沉淀法等。现就应用最多的溶胶-凝胶法、水热合成法、蒸发诱导自组合法作一较详细的介绍。

1. 水热合成法

水热合成法是将一定量的表面活性剂、酸或者碱等物质加入水中组成混合溶液，然后慢慢地加入无机源，再将其置于反应釜中，并在高温高压条件下使其加速氧化、还原或水解进行自组装。等到其晶化后取出，经过滤、洗涤、干燥、煅烧除去有机物，保留无机骨架，从而得到多孔材料。其主要特点是：（1）在水溶液中离子混合的比较均匀；（2）具有非常大的解聚能力，反应速度快，能制备出多组分或单组分的超微晶体粉末；（3）离子能够比较容易地按照化学计量反应，在结晶过程中可把有害杂质排到溶液中，生成较高纯度的结晶粉末。万颖等^[10]以 CTAB 和 CTAOH 为共模板合成出 MCM-41。这种方法在合成过程中就完成了调变改性，因而得到的是嵌入式的分子筛。

2. 溶胶-凝胶法

这是合成介孔材料最基本也是最常用的方法。它的通用步骤是以金属醇盐或者无

机盐、有机硅等为前驱体，在液相中将这些原料均匀混合，低温下通过水解、缩合等化学反应形成溶胶，经陈化、胶粒间缓慢聚合形成三维空间网络结构的凝胶，再经过干燥及热处理等步骤控制其结构，从而得到所需的介孔材料。介孔材料在陈化过程中其孔径和空隙率都较大，但经过热处理过程后，其孔径和空隙率都有一定程度的缩小。溶胶-凝胶法根据所用模板的不同又可分为：表面活性剂模板、嵌段共聚物模板和有机小分子模板等，该方法反应过程易控制，可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性，经过溶液反应步骤很容易均匀定量地掺入一些微量元素，实现均匀的掺杂，与固相反应相比仅需要较低的合成温度，反应容易进行，温度较低。相应的溶胶-凝胶法的合成设备简单、成本低廉，只要选择合适的条件就可以制备出多种新型介孔材料。

3. 蒸发诱导的自组装法

蒸发诱导的自组装反应 (EISA)^[11] 是一种改进的溶胶-凝胶法，通常情况下用醇等有机溶剂作为反应溶剂，这样可以抑制金属离子的水解及其他副反应。随着反应溶剂的逐渐挥发，表面活性剂浓度增大，无机物则团聚在其周围并形成有序的聚集结构，在除去模板之后将会得到有序介孔材料。但需要注意的是，在无水介质引入的同时，相应地改变了材料合成时模板剂的浓度，并最终影响其介孔结构。

1.2 介孔硅材料

硅氧介孔材料兴起于 20 世纪 90 年代，它拥有非常大的比表面积、高度有序的孔道分布、可调控的孔径和高吸附容量，以及出众的热力学稳定性，因而被广泛应用于分离、催化、环境治理、药物释放以及其他的生物领域，特别是被有机试剂修饰后，它具有了不同的生化、物理、化学性质，从而展示出非凡的应用前景，成为一种极具开发价值的纳米材料。介孔材料是有序介孔材料中发展最早的一类，其合成方法、性能及应用研究也日趋成熟。

1.2.1 介孔硅材料的合成方法

介孔硅材料是最早发现的介孔材料之一。它的主要原料是硅酸盐，以离子表面活性剂为模板剂，在水溶液中通过化学反应生成高度有序、超大比表面积的多孔材料^[12]。从硅材料首次报道到目前，介孔硅的合成方法主要有：溶胶-凝胶法、水热合成法、相转变法、模板法、沉淀法等，而我们重点介绍前三种比较成熟的方法。

1. 介孔硅材料的溶胶-凝胶合成法

溶胶-凝胶法是最早被用于合成 M41S 系列介孔材料的方法^[13]。在搅拌条件下，将前驱体与表面活性剂在水溶液中形成混合溶液，让硅源直接水解形成溶胶，然后静置成型。最后再将溶胶洗涤、干燥、焙烧，除去有机成分，得到无机骨架，从而获得介

孔硅材料。

在介孔硅材料中，提到最多的为 SBA-15——一种最廉价的有序介孔硅材料，其经典的合成方法如下：

取 4.0g 表面活性剂 P123，加入 120ml 的 2mol/L 盐酸中，置于 40℃ 水浴条件下搅拌，4h 之后，向溶液中加入 8.5g 的正硅酸乙酯 (TEOS)。强力搅拌 5min 之后，在 40℃ 恒温水浴中静置 20h，得到的固体产物经洗涤、抽滤，在烘箱中以 100℃ 保持 24h，然后放入马弗炉中煅烧，以去除模板。煅烧的方式为 2h 升至 540℃ 接着保温 10h，可得到粉末状白色固体，此样品即为 SBA-15。

该方法与其他方法相比具有比较大的优点，如：

(1) 原料首先被分散到溶剂中形成低黏度溶液，可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性，在形成凝胶时，反应物之间能在分子水平上实现均匀混合。

(2) 由于经过溶液反应步骤；因此很容易均匀、定量地掺入一些微量元素，如金属离子、有机碱等改性物质，实现分子级的均匀掺杂。如在上述 SBA-15 的合成中，在盐酸中加入四氯化钛，可以在氧化硅中插入钛原子，得到掺杂钛的 SBA-15；同样，如在盐酸中加入稀土金属离子，则可以获得稀土掺杂的 SBA-15。

(3) 与固相反应相比，化学反应容易进行，仅需要较低的合成温度。一般认为，溶胶-凝胶体系扩散是在纳米范围内进行的，而固相反应是在微米范围内进行的，溶胶-凝胶合成反应条件易控制，可以通过改变温度、pH、反应物配比、搅拌速度等反应条件合成出不同形貌的介孔材料。当选择到合适的条件时，还可以制备出一些具有新颖结构的介孔材料。

不过该法也存在一些不足。首先，目前所使用的原料价格比较昂贵，且有机原料对身体健康有一定影响；其次，水分含量极高的凝胶在干燥过程中耗时较长，常需要几天或几周；其三，凝胶中存在着大量微孔，干燥时容易因气体逸出而塌陷，偶尔会有有机物发生缩聚，难以得到预期的产品。

2. 水热合成法

水热合成是指当温度为 100℃~1000℃、压力为 1MPa~1GPa 条件时，在水处于亚临界或超临界条件下，水中所溶物质之间发生的化合成。由于在水的亚临界或超临界下，各反应物处于分子水平，反应性高，水热反应可以代替某些高温固相反应，得到尺寸更加均匀、团聚度更小、纯度更高的产物。除此之外，水热法还有利于生成不同价态的特殊化合物，并能均匀地掺杂改性，从而改善介孔材料的性能。

3. 模板法

模板法主要包括软模板法和硬模板法。软模板法是相对于硬模板法提出的概念，主要包括双亲分子形成的各种有序聚合物（液晶、胶团等），利用表面活性剂分子与无机或有机分子间的非共价键作用，自发的形成热稳定性结构的过程。此方法严格上不