

论文题目：自组装路线合成新型介孔碳及杂化碳材料

学科专业：物理化学

学位申请人：钱旭芳

指导教师：万颖 教授

摘要

利用超分子有序聚集体为模板已经成功合成出具有不同介观结构的无机固体材料。目前利用超分子自组装合成有序介孔聚合物和介孔碳的研究不断深入，同时使得对表面惰性的介孔碳材料进行功能化及形貌控制成为新的热点。

本文利用超分子自组装路线合成新型介孔碳，研究其结构与形貌；合成杂化介孔碳及复合材料，探讨其初步应用。

全文共分六章，第一章为文献综述，主要介绍了超分子模板法合成介孔聚合物和介孔碳材料的研究现状。

第二章介绍了利用直接三嵌段共聚物有机-无机自组装过程合成氟功能化介孔碳。有机前驱物为苯酚，功能单体对氟苯酚和甲醛，有机结构导向剂为三嵌段共聚物F127。XRD, TEM, Raman, FT-IR和氮吸附表明，经900 °C高温碳化后的氟功能化介孔碳具有高度有序的介孔结构，大比表面积（693 – 998 m²/g）和孔容（0.43 – 0.70 cm³/g），均一的孔径（3.0 – 4.3 nm），以及C-F共价键。二维六方和三维体心立方介观结构可以通过调节对氟苯酚和苯酚或者苯酚和三嵌段共聚物的比值得到。与裸电极，纯介孔碳FDU-15修饰电极相比氟化介孔碳修饰电极显示了较高的电子传递速率。该结果进一步表明氟化介孔碳材料在电催化等方面具有潜在应用前景。

第三章主要介绍了高二氧化钛含量介孔C – TiO₂复合材料的合成。采用直接三嵌段共聚物为模板，“酸碱对”(TiCl₄, Ti(OC₄H₉)₄)为钛源，甲阶酚醛树脂为碳源，合成有序介孔碳/氧化钛纳米晶复合材料。复合材料具有高比表面积（207-274 m²/g），大孔容（0.15-0.25 cm³/g），均一的孔径（3.2-4.3 nm）和高结晶度的锐钛矿纳米晶墙壁，纳米晶锐钛矿由无定型碳粘连。二氧化钛的含量高达87 wt%。介孔碳/二氧化钛纳米晶复合材料能有效负载蛋白。

第四章研究了表面活性剂复配体系对介孔碳介观结构以及宏观形貌的影响。考察了两亲性表面活性剂F127和反相25R4复配体系对介观结构和宏观形貌的影响。随着体系中25R4含量的增加，V_H/V_L值降低，所得介孔材料介观相由三维体

心立方向二维六方转变，宏观形貌从瓦片状向卷曲层状转变。

第五章介绍了在有机碱 TPAOH 存在下，介孔碳/二氧化硅复合材料原位晶化直接合成得到负载型 Silicalite-1/mesoC 材料。微米级的 Silicalite-1 晶粒均匀分布在介孔碳表面，负载量可达 20 wt%。

关键词： 自组装，介孔碳，功能化，纳米复合，表面活性剂复配

论文类型：理论研究、应用基础

Title: Syntheses of novel mesoporous carbon-based materials by the self-assembly approach

Subject: Physical chemistry

Proposer: Xufang Qian

Supervisor: Prof. Ying Wan

Abstract

Supramolecular aggregate's self-assembling approach has derived diverse mesostructured inorganic solids. The synthesis of mesoporous polymeric and carbonaceous materials and the derived hybrid carbons are now attracting research interested.

In this thesis, we have prepared novel mesoporous carbonaceous materials by supramolecular aggregates self-assembly and studied their mesostructures and morphologies; We have synthesized hybrid mesoporous carbonaceous materials and investigated their preliminary applications.

The thesis is composed of six chapters. The first chapter is a detailed review on supramolecular aggregate's self-assembling for rational controlled synthesis of mesoporous polymers and carbons.

Chapter 2 describes the direct triblock-copolymer-templating synthesis of highly ordered fluorinated mesoporous carbon". The organic precursors are phenol, formaldehyde and a functional monomer of *p*-fluorophenol, and the organic structure directing agent is triblock copolymer Pluronic F127. Characterizations using XRD, TEM, Raman, FT-IR and nitrogen adsorption techniques reveal that the fluorinated carbons possess highly ordered mesostructures, high surface areas (693 – 998 m²/g), large pore sizes (3.0 – 4.3 nm), large pore volumes (0.43 – 0.70 cm³/g) and C-F covalent bonds after high-temperature carbonization at 900 °C. Various mesostructures such as 2D hexagonal and 3D body-centered cubic structures can be synthesized by simply tuning the ratios of *p*-fluorophenol/phenol or phenol/triblock copolymer. The fluorinated mesoporous carbon modified GC electrode exhibits higher electron transfer rate than both pure mesoporous carbon FDU-15 modified and bare GC electrodes. These results further suggest the fluorination of mesoporous

carbons and the potentials for fluorinated mesoporous carbons in electrocatalytic reactions.

Ordered mesoporous crystalline C-TiO₂ nanocomposites with high titania contents. The direct-triblock-copolymer-templating method is also demonstrated to synthesize ordered mesoporous crystalline C-TiO₂ nanocomposites by using phenolic resin and acid-base pairs (acidic TiCl₄ and basic counterpart Ti(OC₄H₇)₄) as carbon and titanium sources, respectively. The nanocomposites possess high surface areas (207 – 274 m²/g), large pore sizes (3.2 – 4.4 nm), large pore volumes (0.15 – 0.25 cm³/g), highly crystalline anatase pore walls which are “glued” by amorphous carbon. The titania content is as high as 87 wt%. Mesoporous crystalline C-TiO₂ composites favors the immobilization of proteins.

In Chapter 4, blending surfactants, namely triblock copolymer F127 and reversed triblock copolymer 25R4 are used as the structure directing agent for the synthesis of mesoporous carbon. The addition of 25R4 has great influence on both the mesostructure and morphology of the products. With the increase of the amounts of 25R4, the V_H/V_L value for the system decreases, resulting in the mesostructure transformation from 3D $Im\bar{3}m$ to the 2D $p6mm$ structure, and the morphology from tile-like to curly sheet.

In Chapter 5, supported Silicalite-1/mesoC composites are prepared by in situ crystallization of ordered mesoporous carbon/silica nanocomposite in the presence of organic zeolitic template TPAOH. Micron-sized Silicalite-1 crystals are dispersed on the external surface of mesoporous carbon. The loading amount of Silicalite-1 is about 20 wt%.

Key words: self-assembly, mesoporous carbon, functionalization, nanocomposite, surfactants blends

本论文中涉及到的专业名词的缩写说明

试剂缩写:

TEOS	Tetraethyl orthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 正硅酸乙酯
EO	poly(ethylene oxide), $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, 聚环氧乙烯 (嵌段)
PO	poly(propylene oxide), $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n$, 聚环氧丙烯 (嵌段)
F127	$\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, 聚环氧乙烯—聚环氧丙烯—聚环氧乙烯
P123	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, 聚环氧乙烯—聚环氧丙烯—聚环氧乙烯
L64	$\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$, 聚环氧乙烯—聚环氧丙烯—聚环氧乙烯
25R4	$\text{PO}_{19}\text{EO}_{33}\text{PO}_{19}$, 聚环氧丙烯—聚环氧乙烯—聚环氧丙烯
TPAOH	Tetrapropyl ammonium hydroxide, 四丙基氢氧化铵

仪器缩写:

XRD	X-ray Diffraction, X 射线衍射
SAXS	Small-angle X-ray Scattering, 小角X 射线散射
TEM	Transmission Electron Microscopy, 透射电子显微镜
SEM	Scanning Electron Microscopy, 扫描电子显微镜
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrum, 傅立叶红外光谱
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, 核磁共振
Raman	Raman Spectrum, 拉曼光谱
TGA	Thermal Gravity Analysis, 热重分析
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halanda

论文独创性声明

本论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。论文中除了特别加以标注和致谢的地方外，不包含其他人或机构已经发表或撰写过的研究成果。其他同志对本研究的启发和所做的贡献均已在论文中做了明确的声明并表示了谢意。

作者签名: 钱旭芳 日期: 2008.04

论文使用授权声明

本人完全了解上海师范大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它手段保存论文。保密的论文在解密后遵守此规定。

作者签名: 钱旭芳 导师签名: 万颖 日期: 2008.04

第一章 前言

1.1 概述

有序多孔材料构筑的本质在于,自组装过程中分子或者分子的部分,在纳米尺度上组织成稳定的,具有规则结构的堆积体。^[1]早在 1990 年,科学家利用自组装法得到了孔径在 2—50 纳米的有序介孔材料。^[2, 3]这些材料来自于阳离子表面活性剂,阴离子表面活性剂,非离子表面活性剂,中性季氨盐,嵌段共聚物及其他混合体系的堆积结构。它们是一类在原子或者分子尺度上无序但介观尺度上有序的材料。^[4, 5]超分子可以通过对称堆积形成三维有序的介观结构。最后,通过焙烧,萃取,微波消解或者氧化分解模板剂,得到开放的孔道。孔的维数,形状及拓扑结构取决于超分子的堆积结构。^[6-14]在有序介孔材料的组装过程中,表面活性剂之间以及表面活性剂和构成骨架物种之间的相互作用力起了关键的作用,不同的介孔硅酸盐,金属,金属氧化物,金属硫化物,金属磷酸盐及介孔硼酸盐已经被成功合成。^[15-19]

碳碳键主要以 sp^3 (类金刚石) 和 sp^2 (类石墨) 的形式存在。这种独特性使得碳以不同的分子构建形式存在,如长期以来引起人们广泛关注的碳纳米管和富勒烯等。^[20]由于多孔碳材料,主要包括活性炭、碳黑、以及碳纤维等具有大比表面积,孔容,化学惰性,很好的机械稳定性和廉价等优点,已经被广泛用作吸附剂,储气材料,分离膜,催化剂载体及燃料电池和电化学双层电容器 (EDLC) 中的电极材料。^[19, 21]然而这些碳材料以微孔 (<2 nm) 偏多,因此限制了它在大分子 (有机染料和生物分子) 吸附,色谱分离填料和锂离子电池等方面的应用。迫切需要具有较大孔径的材料以加速传质过程。另一方面,具有大比表面积,大孔容以及独特有机骨架的介孔聚合物,容易进一步被功能化,在生物反应器,传感器,选择性膜,微型电泳池,热阻器和催化剂载体等方面具有巨大的应用前景。^[22, 23]因此,合成孔径在 2—50 nm 的介孔碳和介孔聚合物引起了人们的广泛兴趣。

有序介孔碳和介孔聚合物的合成一般可以通过硬模板法得到,见图 1-1。^[19, 24-26]1999 年, Ryoo 和 Hyeon 课题组相继报道了有序介孔碳的合成。^[27, 28]由表面活性剂自组装得到的介孔氧化硅材料作为硬模板,在介孔氧化硅纳米孔道中引入

碳源,接着碳化,除去硅模板后得到反相介孔碳复制品。该方法的显著优点在于避开使用有机模板剂以及前驱体的水解和共缩聚过程。蔗糖、康醇、萘、中间相沥青、乙烯、聚丙烯腈、酚醛树脂等均可用作碳源。所得材料介观结构包括, $I4_132$, $Ia\bar{3}d$, $p6mm$ 和 $Im\bar{3}m$ 。宏观形貌有膜,棒,球,“单晶”和块体。^[24-26]然而这类介孔碳都是由无定型的碳棒或是纳米层组成(只有小区域部分石墨化)。^[24-26]介孔孔道来自于碳棒之间的空隙。所以孔径分布比介孔氧化硅模板相对较宽。此外,模子介孔氧化硅的使用使得合成过程复杂,耗时以及不适于大规模的生产和工业应用。

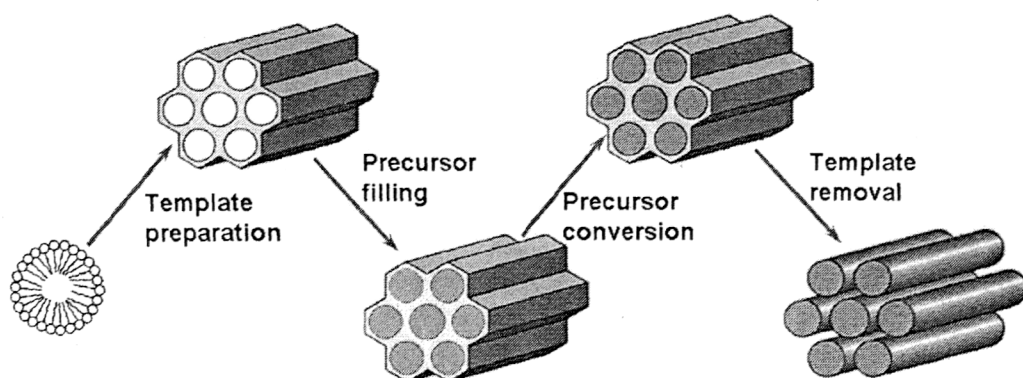


图 1-1, 介孔材料纳米复制过程示意图

传统介孔碳的直接合成包括在金属或者有机金属化合物存在时对碳前驱物催化活化;对热不稳定的聚合物混合体系的碳化;聚合物气凝胶如间苯二酚-甲醛树脂的碳化。这些介孔碳大多数具有相对较宽的孔径分布。考虑到介孔硅酸盐的合成方法,那么聚合物的气凝胶也可以用来构筑有序介孔碳骨架。与硅酸盐类似,这一过程也属于有机溶胶-凝胶过程。^[29]通过控制聚合物气凝胶与模板剂之间的相互作用就可以得到有序介孔聚合物和介孔碳材料。这种方法的重要性在于它可以同时得到有序的介孔聚合物骨架和碳骨架。而且,在合成介孔硅酸盐时的成功经验同样可以用在有序介孔碳的工业化合成中。但是,利用超分子堆积体作为模板合成介孔碳材料的挑战在于 C-C 成键需很大结合能。

1.2 介观液晶相

有序介观结构来自于两亲性表面活性剂的有序堆积。介观液晶相是指超分子的有序堆积，来自于两亲性表面活性剂，嵌段共聚物，接枝型共聚物等。^[4, 5]两亲性表面活性剂含有极性亲水头和非极性疏水尾巴组成。在溶液相中，这些超分子自组装形成不同拓扑构型的有序结构。这些介观相具有不同的几何维数，电荷性质及液晶区域。有序的介观液晶相被受到广泛研究。主要包括以下几种介观相：层状，双连续，筛状，柱状及球状。^[5]

(1) 层状介观相（两亲性分子的双层平行堆积）这类介观相包括 L_α 和 L_β 两类。层状介观相是最常见的介观相。当合成条件没有合理控制时，产品就具有不稳定的层状相。

(2) 双连续介观相（立方螺旋双层）。基于最小周期表面积，这种相包括 P, D 和 G 三种立方双连续介观相。图 1-2 是这三种典型的相。P 介观相包括 $Im\bar{3}m$ 和 $Pm\bar{3}m$ 对称性，拓扑结构归属于双连续 α 拓扑结构 ($4^{12}6^3$ net)。这种独特的双层构型在介观相家族中还未被得到。D 介观相的对称性可以是 $Pn\bar{3}m$ 或者 $Fd\bar{3}m$ 。双连续的金刚石构型 (6^6-a) 代表为所谓的 D 介观相。这种最小的 D 面介观结构硅材料已经被合成，^[30]但是这类结构的碳材料还未见报导。G 介观相的拓扑结构和对称性分别是 $Ia\bar{3}d$ 或者 $I4_132$ ，和双连续的 $SrSi_2$ 。幸运的是，螺旋状双连续介观结构已经成为介孔硅和介孔碳家族中普通一员了。^[9, 31]这三种具有高对称性的双连续介观相有时会转变成低对称性，但保持相同的结构。Bates 等人发现在 PI-PS-PEO 液晶相中同时存在着 $Ia\bar{3}d$ (Q^{230})， $I4_132$ (Q^{214}) 和 $Fddd$ (Q^{70})。^[32]同样，在碳化过程中也能发现在双连续的立方 $Ia\bar{3}d$ 的介孔碳材料中发现有部分区域转化成了 $I4_132$ 对称性。^[31]

(3) 筛状介观相（菱形面体堆积，四面体开孔双层）。筛状介观相具有四面体 (space group $R\bar{3}m$) 和菱形面体 (space group $I422$) 对称性。

(4) 柱状介观相（六方/长方 2D 点阵棒状胶束）。棒状胶束堆积成 2D 六方介观相，具有 $p6mm$ 空间对称性，包含 H1 和 H2 两种类型。具有 $p6mm$ 空间对称性的介观结构是最常见的也最容易得到的。^[10, 13, 33]具有 2D 长方堆积的椭圆型柱状胶束形成 cm 对称性。胶束的各向异性导致胶束倾斜堆积，所以空间对称性降为 pgg (图 1-3)。这类低对称性的介观结构在介孔材料中非常罕见；只有在苛

刻的条件下才能得到，目前只有少量介孔氧化硅材料具有此堆积形式。^[34]

(5) 球状介观相（球形胶束不连续立方，六方堆积）。不连续胶束包含两类：I1 和 I2，分别对应于球形胶束密堆积和准 3D 欧几里德液晶堆积（图 1-4）。对称性包含 $Im\bar{3}m$ ， $Fm\bar{3}m$ ，和 $Pm\bar{3}n$ 。所有的对称性都在介孔氧化硅材料中合成出来，但只有前两类在介孔碳材料中被得到。^[34]

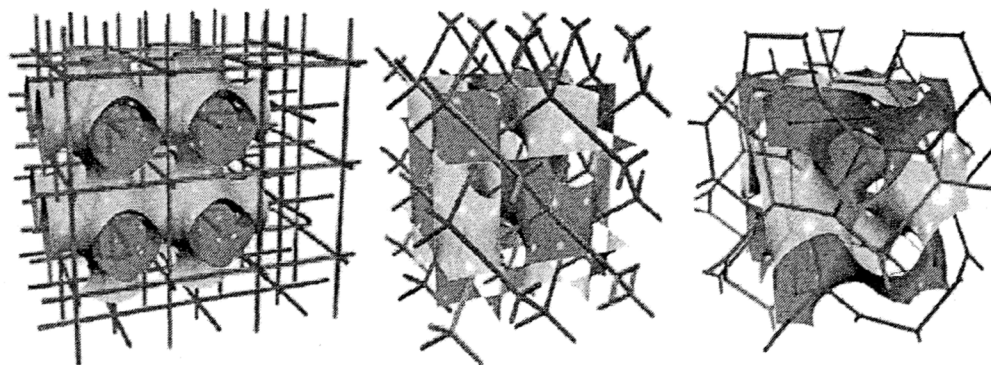


图 1-2, 双连续立方介观相。从左到右: 3D 周期性 P, D, 和 G 面。图中相互连接的棒表示孔道方向。

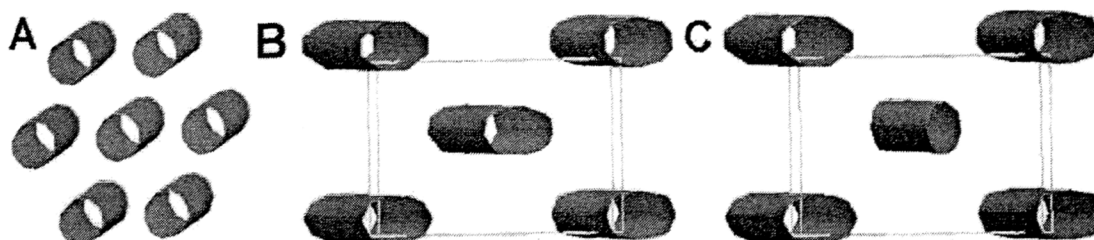


图 1-3, (A) 2D 柱状胶束六方密堆积。(B) 2D 椭圆胶束长方堆积。(C) 椭圆形柱状胶束斜堆积

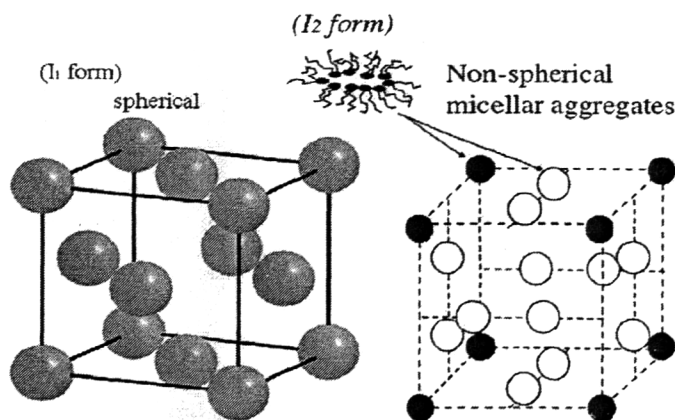


图 1-4, 不连续球状胶束介观相: I1 (左) 和 I2 (右).

1.3 介孔碳和介孔聚合物的合成

1.3.1 静电作用

调节表面活性剂亲水头的化学性质使其与碳前驱物之间匹配, 对合成有序介孔材料很重要。^[9, 12]在有序介孔氧化硅材料合成之初, 就是硅物种与带正电的表面活性剂之间的静电作用力导致超分子自组装。^[3, 10]1999 年, Moriguchi 等人用苯酚, 甲醛和阳离子表面活性剂组装合成了具有层状结构的无序聚合物介观结构。^[35]

在碱性条件下, 带负电的酚醛树脂寡聚物与带正电的阳离子表面活性剂通过静电作用组装形成胶束/聚合物的复合体。^[36]但是, 在除去阳离子表面活性剂的过程中, 聚合物骨架会坍塌。在碱性介质中, 来自中间相沥青的多聚芳香碳氢化合物具有羧基, 醚, 酚或者羰基等含氧基团, 具有水溶性且带负电。这类前驱物能与阳离子表面活性剂通过静电力相互作用。值得注意的是, 这些前驱物都是一些来自于多聚芳烃物种碎片。阳离子表面活性剂与这些多聚芳烃碳氢化合物之间的组装只能形成蠕虫状的介观结构,^[36]这可能与前驱物分子大小的不均一性及聚合过程的难控制有关。

通过有机溶胶-凝胶过程得到的间苯二酚与甲醛的气凝胶被广泛用于合成介孔碳材料。^[29]因此, 表面活性剂模板法自然能引入该有机溶胶-凝胶过程中。事实上, 起初介孔碳材料的合成报道中, 间苯二酚和甲醛经常被采用。但是间苯二酚与甲醛的聚合速度太快以至于在室温下聚合都很难控制。此外, 很多因素, 例如间苯二酚与甲醛的比值、催化剂含量、pH 值、温度等都会对聚合产生很大影响。^[29]因此, 阳离子表面活性剂自组装只能得到无序的间苯二酚-甲醛/表面活性剂介观相。^[37, 38]表面活性剂为模板得到的介孔碳材料具有很宽的孔径分布

0.5 nm 到大于 60 nm。

由离子型表面活性剂和聚合物前驱体通过静电作用自组装得到的产品都是无序的介孔材料。除了可能是难以控制的聚合过程外，还与阳离子表面活性剂和聚合物前驱体之间的弱相互作用有关。离子型表面活性剂的电荷密度没有足够大以至于不能与碳前驱物相互作用。这就导致了聚合以后有机骨架与表面活性剂之间的融合性降低，导致宏观相分离。

1.3.2 嵌段共聚物与前驱物的匹配性

基于有序介孔硅酸盐的合成方法，我们知道两亲性三嵌段共聚物 PEO-PPO-PEO 的 PEO 长链能插入硅酸盐矩阵中，两者能均匀的混合。^[39]因此，当与 PEO 链具有良好协同性的低分子量的预聚树脂与含有 PEO 嵌段的嵌段类共聚物混合后可能会形成有序的介观结构。^[40]例如，两亲性嵌段共聚物 poly(ethylene oxide)-poly-(ethyl ethylene) (PEO-PEE) 和 poly(ethylene oxide)-poly(ethylene-*alt*-propylene) (PEO-PEP) 与聚双酚 A 共 3-氯-1,2-环氧乙烷/邻苯二甲酸环氧树脂在溶剂挥发诱导下形成具有良好形貌，包括层状，立方双连续双层，六方圆柱堆积，和体心立方球堆积。PEO-PEP 两嵌段共聚物与环氧树脂之间强偶极极化作用能抑制树脂聚合产生的相分离，从而得到有序的结构。相同体系中的不同介观结构的产生是由于在 PEO 区域中选择性结合的环氧树脂使 PEO 片断发生弯曲造成的。这导致了一定体积的 PEO 链的体积增大，同时 PEP 的体积仍保持不变。体系中亲疏水比值 V_H/V_L 的变化使得 PEO/PEP 表面曲率发生变化，从而产生相变。^[40]在溶剂挥发诱导自组装时，自组装过程和聚合不同时进行。该方法有效的避免了有机前驱物和表面活性剂之间协同组装过程，有利于有机有机自组装。不幸的是，在复合体中的嵌段共聚物不能除去，这可能是由于嵌段共聚物和环氧树脂之间热稳定性和化学稳定性差异小的原因。

表面活性剂和前驱物之间的氢键作用是介孔硅酸盐合成的有效途径。^[11, 13]嵌段共聚物模板的多个作用位点间的相互作用以及其协同作用是该模板合成机理的特点。图 1-5 代表了含有吡啶基以及 PEO 链的嵌段共聚物与含有羟基的有机前驱物通过氢键相互作用的示意图。

Ikkala 等人发现热固性树脂的组装可以通过两亲性嵌段共聚物和热固性树

脂前驱物之间强氢键作用实现(图 1-6)。^[41-44]聚 2-乙烯吡啶聚异戊二稀两嵌段共聚物与线性酚醛树脂中的酚羟基通过氢键相互作用。^[41]同时,在羟基与 P2VP 嵌段相混时非极性 PI 嵌段发生微相分离。通过改变 PI 嵌段的比例,形成的介观结构可以从层状相向柱状和球堆积相改变。然而,此骨架是不稳定的。聚合诱导相分离会破坏其介观结构。^[41]无序的介观结构与其较大的分子量和树脂的线性结构有关。交联发生以前聚合物骨架不能成型。增强嵌段共聚物(P4VP-PS)和有机前驱物(酚醛树脂)间的氢键作用可以避免结构坍塌,保持孔道的有序排列。^[44]酚羟基能与 P4VP 嵌段的氮产生强氢键作用,同时 PS 嵌段自组织形成六方堆积的圆柱。两者间的强氢键作用力可以保持热聚过程中自组装形成的介观结构。当 PS 片断的比重为 60%,形成层状介观相。经 420 °C 热解后得到纳米片状的产物。^[45]当 PS 片断的比重降到 40%时,自组装形成的 P4VP 介观矩阵中含有周期性 PS 圆柱。在 420 °C 下热解除去两嵌段共聚物,得到柱状孔道。但是,该聚合物骨架不稳定,可能是由于线性酚醛树脂缺少三维连接点。提高加热时间至 120 分钟,有序的孔道排列有部分破坏。

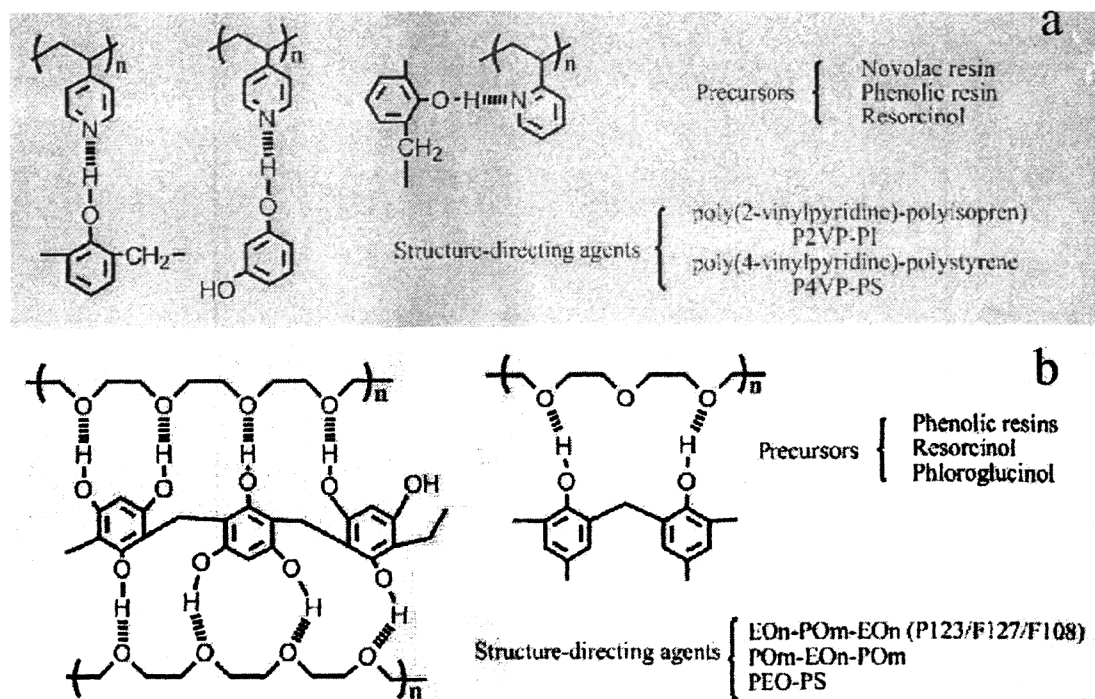


图 1-5, 含有 (a) 吡啶基团和 (b) PEO 基团嵌段共聚物与含有羟基有机前驱体间氢键作用。

Dai 等人采用吡啶基团和间苯二酚或者环氧乙烷和间苯三酚间强氢键作用合成了高度有序的介孔碳, 进一步发展了强氢键作用合成路线。^[46, 47]图 1-7 为含有亲水 P4VP, 间苯二酚, 和疏水 PS 区域的自组装形成的有序六方介观结构的薄膜。^[46]存在亲水区域的间苯二酚的弯曲性使得介观结构从有序层状向有序柱状转变(此时 PS 端在复合物中比重为 35%)。PS 嵌段和 P4VP/间苯二酚之间足够的斥力有利于在挥发过程中保持间苯二酚骨架的有序排列。甲醛气体吹扫后与间苯二酚薄膜发生聚合。该步骤限定了间苯二酚和甲醛缩聚发生在固定区域内, 换句话说就是在嵌段共聚物堆积体周围聚合。该矩阵是高度交联, 且对有序的介观结构影响很小。经 800 °C 碳化后, 介孔碳薄膜具有定向垂直于基底的柱状孔道, 大小为 33.7 ± 2.5 nm (图 1-7)。这种化学气相沉积 (CVD) 的方法, 步骤复杂且不适合大规模生长。有序程度较小的介孔碳薄膜来自于间苯三酚/甲醛/PEO-PPO-PEO 体系。这可能和间苯三酚与甲醛形成薄膜时聚合速度快, 难以控制有关。

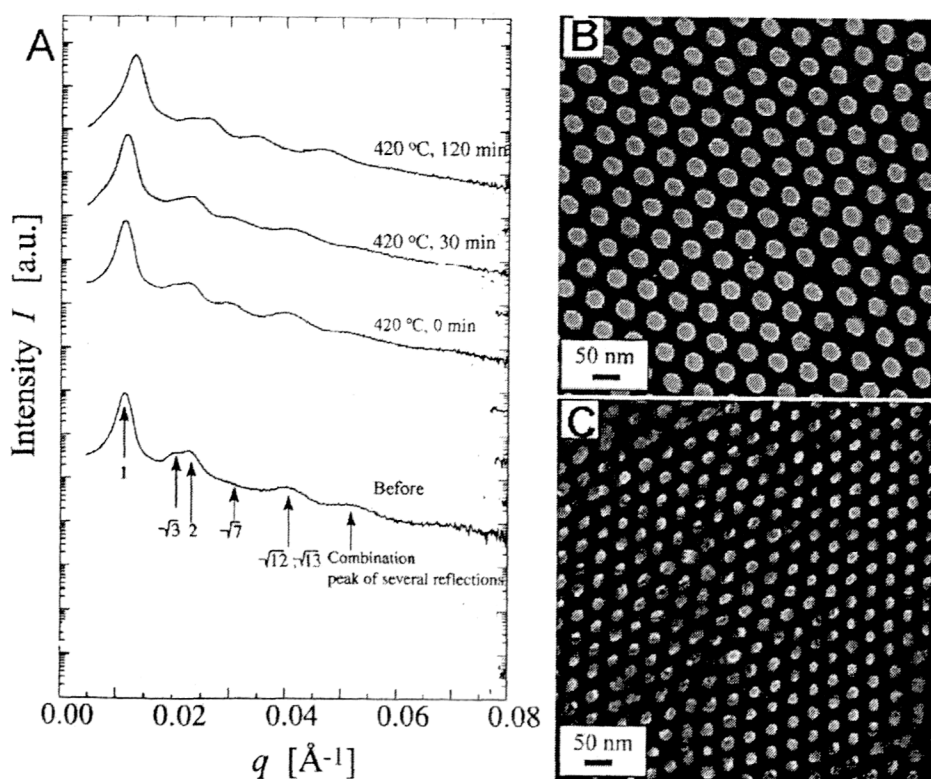


图 1-6, (A) 420 °C 热聚前后酚醛树脂-P4VP-PS 复合体的 SAXS 图谱。(B, C) 420 °C 热解 (B)30 min 和(C) 120 min 后介孔酚醛树脂 TEM 图。在(C)图可以看到部分塌陷的孔道。

在热固性树脂间苯三酚/甲醛基础上, Tanaka 课题组采用三嵌段共聚物 F127 为模板法, 合成了有序介孔碳薄膜 (COU-1)。^[48]值得注意的是, 他们在合成过程中使用了一种较贵的有机小分子三乙基原乙酸酯 (triethyl orthoacetate, EOA) 与间苯二酚、甲醛一起作为碳前驱体, 可能是由于在某种程度上, 它的加入可以降低间苯二酚与甲醛的缩聚速率。过快的缩聚会导致树脂的自聚合而不在亲水基附近有序排列。COU-1 的场发射扫描电镜图 (FE-SEM) 显示孔道与膜表面平行, 并具有周期性排列的六方孔道结构 (图 1-8)。但是, 所得介孔碳只显示一个强 XRD 衍射峰及不太规则的 N_2 吸附等温线。这些结果表明该介观结构不是很有序。此外, 在高温碳化过程中碳的有序介观结构可能有部分坍塌。^[49]

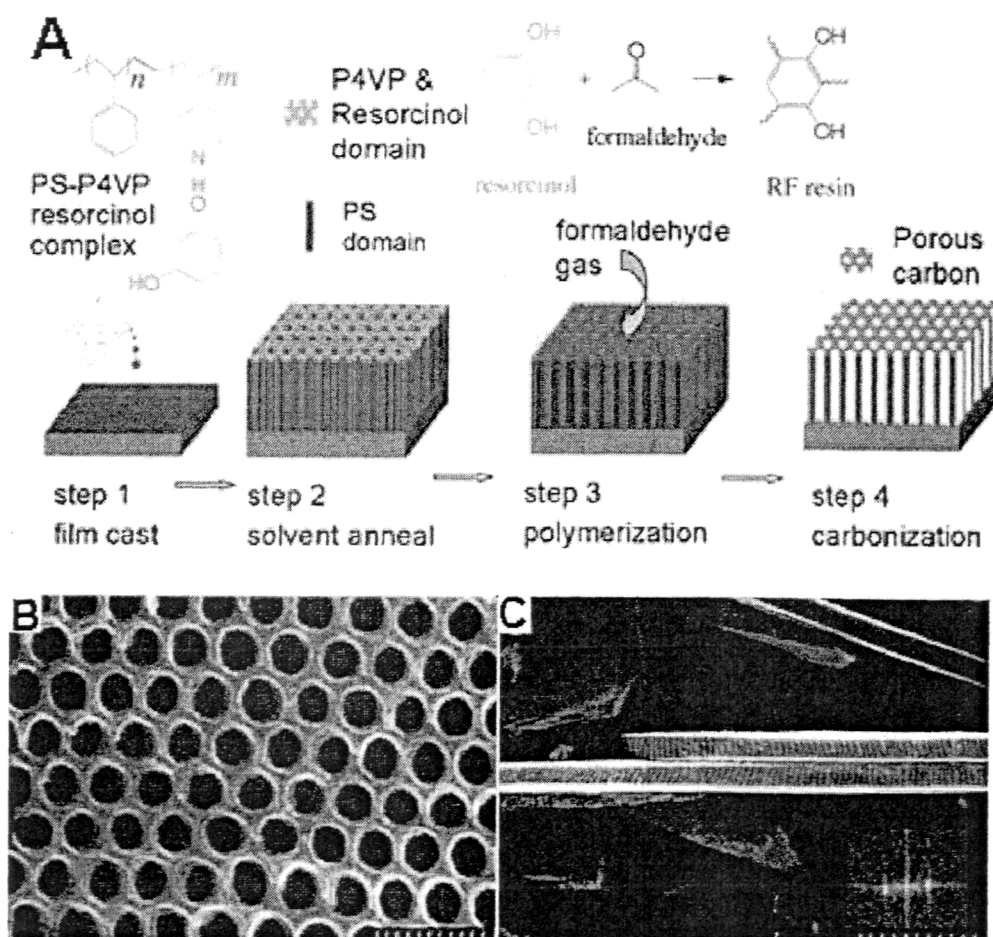


图 1-7, (A) 间苯二酚/甲醛和两嵌段共聚物 PS-P4VP 通过有机-有机自组装制备介孔碳的示意图。(B) 碳膜表面的高分辨 SEM 图。(C) 膜切面的 SEM 图。内插图膜切面的傅立叶

转换图。标尺大小为 100 nm。

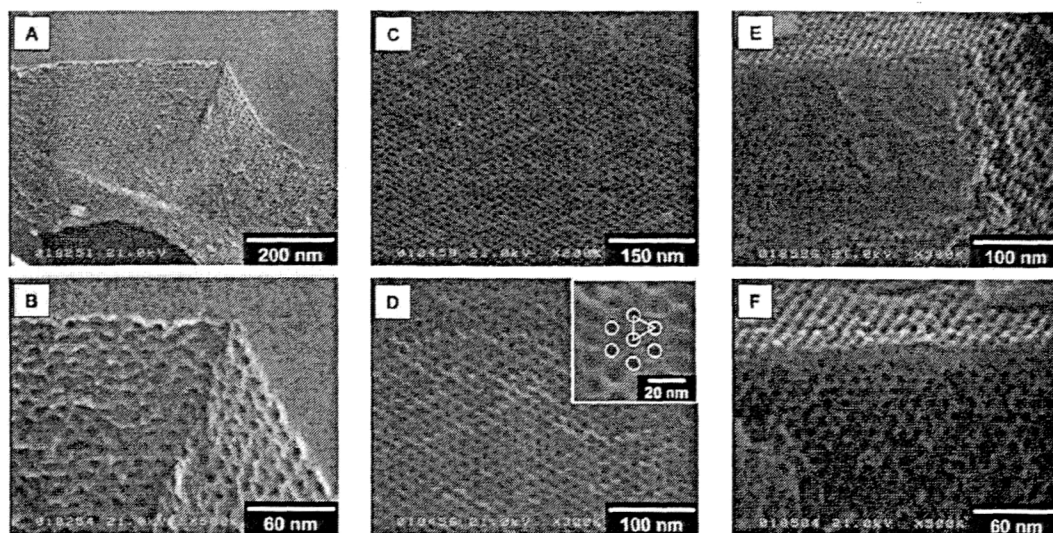


图1-8, COU-1在 (A,B) 400, (C,D)600, (E, F)800 °C条件下碳化的FE-SEM图

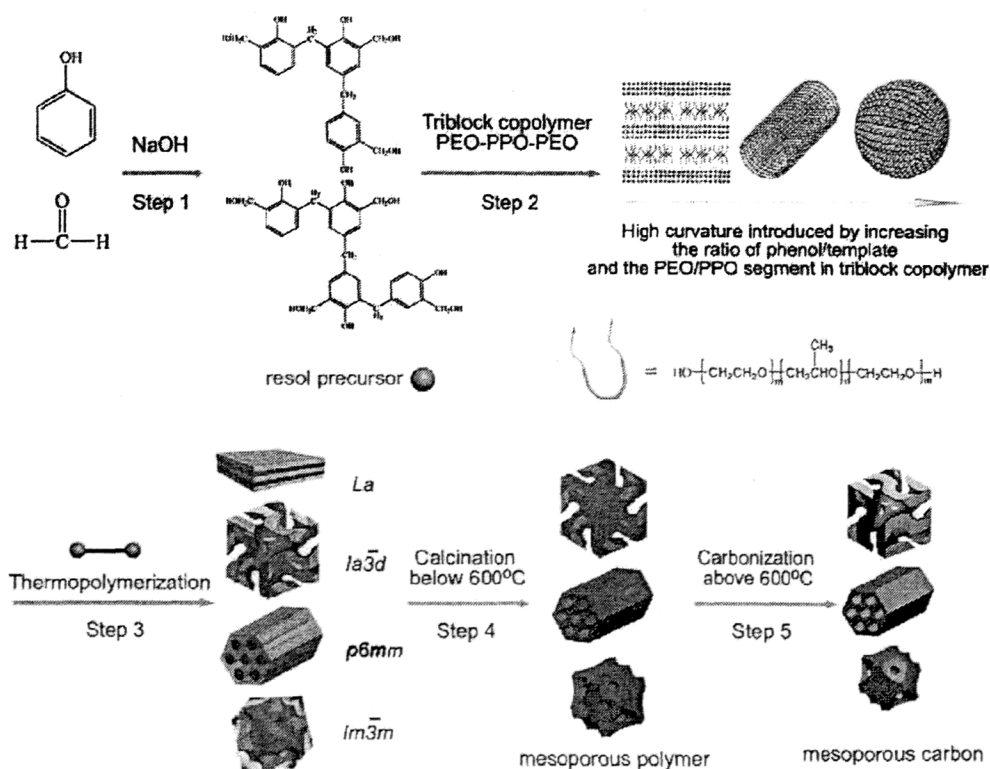


图1-9, 有序介孔聚合物和介孔碳骨架合成示意图。

最近, 复旦大学赵东元课题组, 结合“软物质”化学和介孔氧化硅材料自组

装技术,发展了一种“有机-有机自组装”合成了一系列具有不同介观结构的介孔碳和介孔聚合物材料(图1-9)。^[33, 50-52]合成所需原料均为普通试剂。低分子量的酚醛树脂是在碱性条件下,苯酚和甲醛聚合得到。该低分子量的树脂与PEO-PPO-PEO三嵌段共聚物在乙醇溶液中混合。通过溶剂挥发诱导自组装得到有序结构。^[33, 50]受PEO嵌段与酚羟基间氢键作用力的驱使,形成了有序的酚醛树脂/嵌段共聚物介观结构。经100 °C热聚处理聚合物骨架得到固化。由于酚醛树脂和三嵌段共聚物间热稳定性和化学稳定性的差异,模板剂既可以通过氮气保护下在350—450 °C焙烧除去,也可以用48%的硫酸溶液萃取除去,从而得到具有有序孔道排列的酚醛树脂骨架。在600 °C以上热处理后,聚合物骨架转变成均匀的介孔碳。增加树脂与嵌段共聚物的比值,在维持疏水端体积不变的条件下,进一步弯曲了三嵌段共聚物中PEO区域,换言之就是增加了PEO/PPO表面的曲率。所以,增大三嵌段共聚物-树脂间的亲疏水比值可以使介观结构从层状(Lamellar),双连续($Ia\bar{3}d$),柱状($p6mm$)变到体心立方($Im\bar{3}m$)(图1-10)。 N_2 吸附等温线为典型第IV类型,表明介孔材料具有均一的孔径分布。介孔聚合物和碳对应的孔径大小为7.0 nm和4.0 nm。介孔碳材料具有很大的比表面积($\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔容($\sim 0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$)。介孔碳材料具有很高的热稳定性,在1400 °C氮气保护下焙烧时,都能保持介观结构的有序性。^[33]图1-10为部分具有不同介观结构的碳材料。Pt催化剂可以高度分散在介孔碳孔道中,均一的金属纳米粒子显示了很好的氢电子氧化性能,在染料电池用电极材料具有潜在应用前景。^[53]

基于该“有机-有机自组装”的概念,其他含有PEO的嵌段共聚物都能用来作为合成介孔酚醛树脂和碳材料的模板,从而扩大介孔碳的拓扑结构。采用实验室合成的两嵌段大分子量的PEO-PS嵌段共聚物($PEO_{125}-PS_{230}$)组装得到新型结构的介孔碳。^[52]不连续立方堆积的PS嵌段分布在PEO长链矩阵中。孔道的排列与这些不连续的胶束有关,形成了 $Fm\bar{3}m$ 面心立方介观结构。有序介孔酚醛树脂和碳分别通过除去嵌段共聚物和碳化得到。孔径大小与PS的长度有关。 N_2 吸附等温线表明较大的介孔($\sim 22.6 \text{ nm}$)与PS嵌段的大小有关(图1-10)。此外,较

长的PEO链有助于产生微孔孔道以连接不连续立方球状孔道。该现象不同于硅材料介观结构中孤立的,闭合的球状孔道。^[54]因此,后者没有孔隙率。通过采用

反相表面活性剂PPO-PEO-PPO选择性的改变酚醛树脂和PEO体系中亲水端的弯曲程度，可以自组装形成新型介观结构。^[51]与正相嵌段共聚物相比反相三嵌段共聚物的胶束化很少用于合成介孔氧化硅材料。^[55-57]外侧的两端PPO链在两种不同的胶束中沉积或者堆积形成相互连接的胶束。^[55-57]在某一比值，PEO比重占45%的反相三嵌段共聚物PPO-PEO-PPO与酚醛树脂自组装形成具有 $Fm\bar{3}m$ 对称性的矩阵。略微降低酚醛树脂/三嵌段共聚物的比值就转化为2D六方的介观结构，有趣的是，具有 $Fm\bar{3}m$ 对称性的高度有序介孔聚合物和介孔碳骨架具有3.2—4.0 nm和5.4—6.9 nm双孔分布的特点（图1-10）。

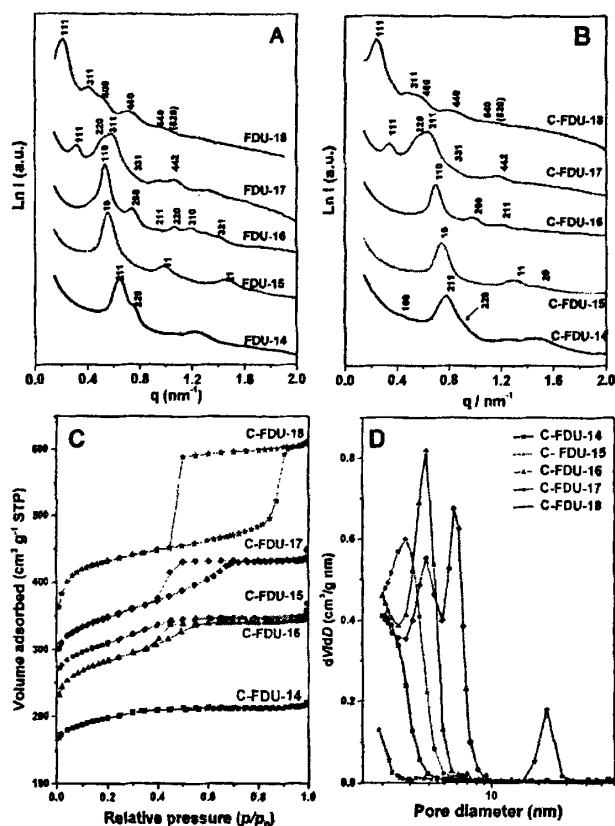


图1-10, 介孔聚合物FDU- n (A)和介孔碳 C-FDU- n (B-D)的(A, B) SAXS图谱, (C) N₂吸脱附等温线和(D) 孔径分布图。C-FDU-17N₂吸脱附等温线向上移了100 cm³/g。 $n=14-18$, 分别代表了3D双连续 $la\bar{3}d$, 2D六方 $p6mm$, 3D体心立方 $Im\bar{3}m$, 3D面心立方 $Fd\bar{3}m$, 和3D面心立方 $Fm\bar{3}m$ 。 C-FDU-14, -15, -16, -17, 和-18的碳化温度分别为800, 1200, 1200, 1000, 和900 °C。

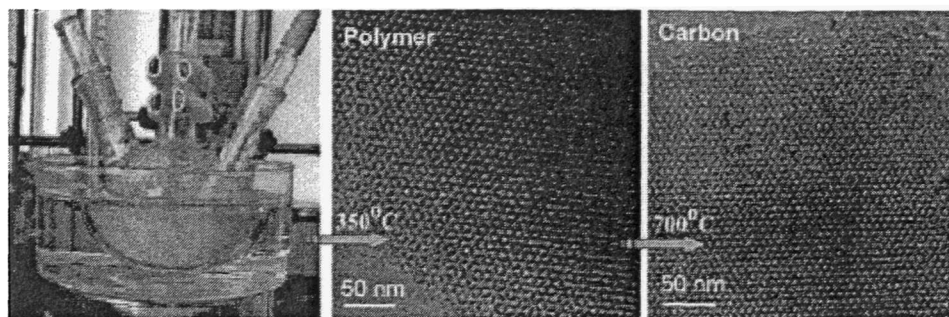


图1-11, 从左到右: 水溶液中苯酚-甲醛-P123共组装合成装置; 350 °C焙烧后介孔聚合物的TEM图; 700 °C碳化后介孔碳的TEM图。

为了使介孔碳材料的合成满足工业应用, 赵课题组采用水溶液中“有机-有机”自组装法合成介孔碳和聚合物。^[31, 58]合成方法与介孔氧化硅类似。预聚的酚醛树脂寡聚物与三嵌段共聚物在弱碱性条件下混合。共组装后, 以沉淀的形式得到介孔聚合物/表面活性剂复合体, 经除去模板和碳化处理得到相应的介孔聚合物和介孔碳(图1-11)。之所以共组装能成功, 归因于两种物质的单层氢键作用, 而介孔氧化硅合成是双层氢键作用。所以酚醛树脂寡聚物与三嵌段共聚物的组装速率远小于硅物种。要获得颗粒状的树脂/三嵌段共聚物复合体需要反应10 h以上。这种共组装与苯酚和氢氧化钠的比值有很大的关系。苯酚和氢氧化钠的比值较大时, 树脂之间不能很好的聚合, 最后导致不能在三嵌段堆积体周围很好的组装, 缩聚。如果苯酚与氢氧化钠比值过小, 在强碱性条件下带负电的树脂单体会过快聚合, 导致无序的介观结构。苯酚与氢氧化钠比值在4.0—4.2, pH值在8.5—9.0时有利于形成高度有序介孔聚合物和碳材料。水溶液中协同自组装路线在工业生产中显示了较强的优越性。除此之外, 可以加入扩孔剂三甲苯(trimethylbenzene TMB)达到增加孔径的效果, 类似于介孔氧化硅合成中的扩孔。^[9]另外使用碳氢烷烃化合物也可以达到介孔碳材料扩孔的效果。^[58]尽管碳氢烷烃化合物的扩孔程度是有限的, 但该方法也为调节介孔聚合物和碳材料的孔径大小等提供了很好的思路。

表面活性剂合成路线中, 表面活性剂和前驱体界面之间以及前驱体之间的作用力在介孔聚合物和介孔碳合成中至关重要。有几个特别需要注意的问题:

(1) 结构导向剂(SDAs) 表面活性剂要选择具有能与树脂前驱体作用力匹配的亲水头和具有足够排斥力的疏水端, 这才算是合适的结构导向剂。

(2) 模板剂 有机前驱物与结构导向剂之间的强相互作用是关键因素。下面介绍几个例子说明在合成介孔碳材料时氢键作用力的重要性。例如, 高度有序介孔聚合物和介孔碳材料通过碱催化得到的低分子量酚醛树脂与含有PEO嵌段的两亲性嵌段共聚物为模板组装得到。具有丰富羟基和苄羟基的酚醛树脂能与两亲性表面活性剂通过强氢键作用结合。再者, 有机前驱体分子量要足够小以便其在嵌段堆积体周围组装。前驱体寡聚物的预聚是为了控制单体的缩聚过程。不论是苯酚/甲醛聚合得到的树脂, 还是间苯二酚/甲醛聚合物作为有机前驱体, 其所带的大量羟基能与嵌段共聚物组装从而形成高度有序介观结构。

(3) 交联 (Cross-linking) 聚合物通过热聚过程固定其介观结构。聚合物骨架要有足够的刚性才能抵制由热聚诱导产生的宏观相分离。在碱催化下, 苯酚和甲醛缩聚, 苯环之间形成三连接或者四连接的“刚性”骨架。这种骨架结构类似于共价键相连的硅酸盐沸石骨架, 每个硅原子都是通过四个位点以Si—O键连接。相反, 线性的酚醛树脂就没有这一性质, 从而不能形成稳定的刚性骨架。

(4) 除模板 (Template removal) 聚合物骨架与嵌段共聚物相比具有非常高的热稳定性, 这就使得在去除表面活性剂的过程中能保持有序的介孔骨架不受破坏。

(5) 碳化 (Carbonization) 碳化过程的关键在于保持介观结构的稳定性, 但均匀的收缩也是允许的。碳化过程的气氛可以选择氮气或者氩气。氮气和氩气中含有的少量氧气能使碳材料孔墙中产生微孔。同样, 在碳化气氛中加入CO₂和H₂O蒸汽也能得到同样的效果。碳化温度一般在600 °C以上。当碳化过程在700 °C, 含有4%氧气的氮气气氛中进行时, 会导致碳壁的团聚。

这种采用低分子量的酚醛树脂为碳源, 三嵌段共聚物为模板的自组装合成路线, 既简单, 重复性好, 同时所合成的具有不同结构的聚合物和碳材料在高科技等领域也有潜在的应用前景。

1.4 直接合成 (Direct Synthesis)

两亲性物质的有序堆积也可以直接得到有序介孔聚合物。这种合成方法叫做“纳米模板法”。

1.4.1 胶束原位交联 (In situ Cross-Linkage of Micelles)

两亲性分子或者嵌段共聚物通过交联形成有序液晶相。例如, Gin 等人使用可聚合的两亲性表面活性剂在水溶液中组装成有序堆积体(图 1-12)。^[59]两亲性的表面活性剂头部之间相互聚合, 得到不同有序介观结构的聚合物, 包括: 层状相, 2D 六方相, 和 3D 立方介观结构。^[59]作为催化剂的金属离子可以引入亲水基团中, 最终存在于孔道内。^[60]这些活性位赋予了介孔聚合物良好的催化活性。然而, 孔道都被水分子和其他溶剂分子堵塞, 不存在开放的孔道结构。

由棒和线圈组成的两嵌段共聚物可以在一定的溶剂中自组织形成中空球形胶束而备受青睐。^[61]这种不连续的胶束由空心球, 棒状的内心壳外包一层弯曲的皇冠状线圈。例如, 图 1-13 所示是溶解在 CS_2 中的两嵌段共聚物聚苯基喹啉聚苯乙烯 (poly(phenylquinoline)-polystyrene, PPO-PS), 在 CS_2 中 PS 嵌段能形成空心球胶束。^[61]在溶剂挥发过程中, 不连续的胶束自组织形成周期性介观结构。形成胶束的原动力来自于刚性棒状嵌段的自驱动力。六方排列的双层具有开放的孔道, 孔结构和维数决定于两嵌段共聚物的分子量, 每个嵌段的长度。但是, 多孔聚合物是不稳定的, 主要由于形成的骨架是通过范德华力作用连接的。孔径大小为 $1.5 \mu m$, 超出了介孔大小范围。

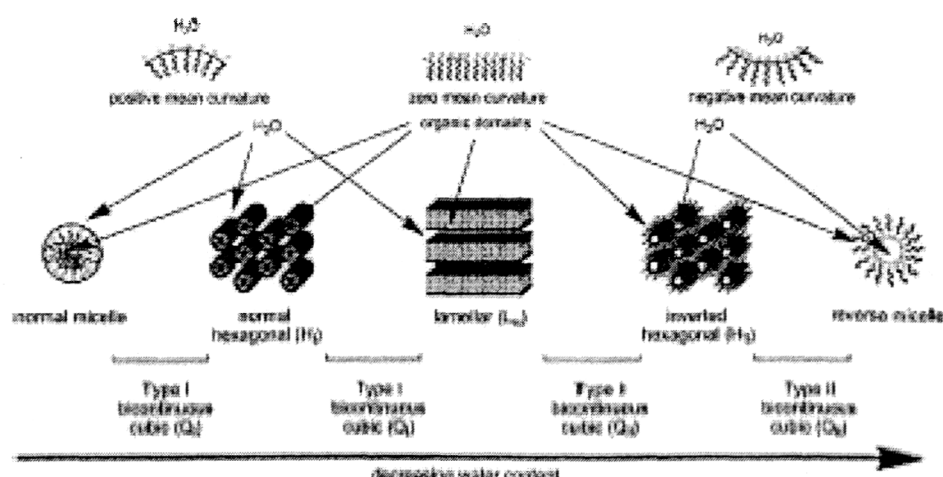


图 1-12, 理想溶致液晶相 (LLC) 和平均曲率变化示意图。在 LLC 相和胶束结构之间存在不同的双连续立方相。

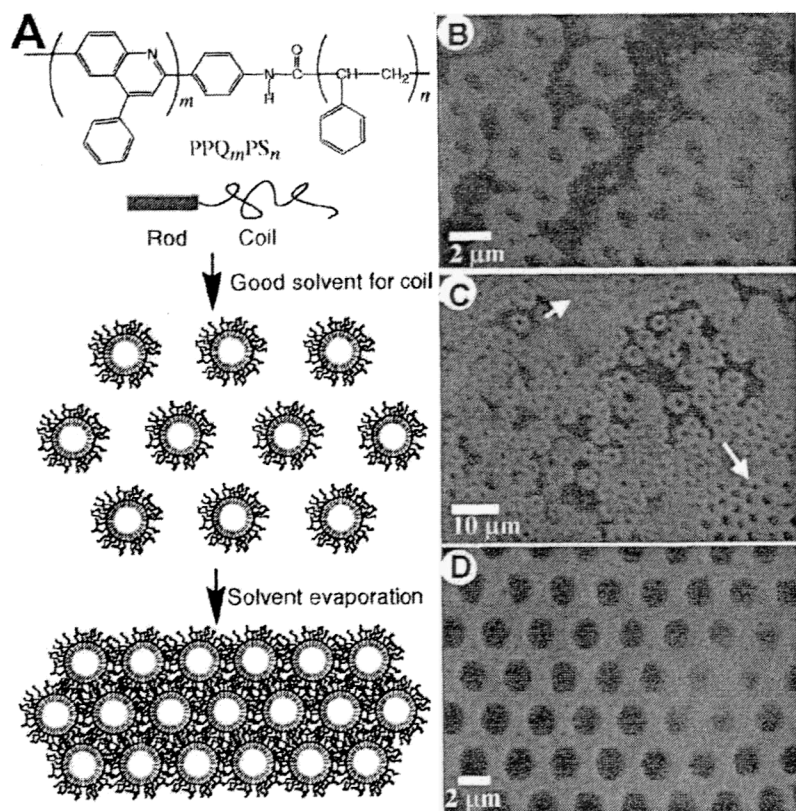


图 1-13, (A) rod-coil 型两嵌段表面活性剂 PPQ-PS 多级自组装合成有序多孔材料示意图。(B-D) 用含有(B) 0.005, (C) 0.01, 和 (D) 0.5 wt % 两嵌段共聚物 PPQ-PS CS_2 溶液镀膜后在空气气氛中挥干以后的荧光显微照片。

1.4.2 选择性刻蚀

Nakahama 等人利用嵌段共聚物自组织成有序介观结构，嵌段共聚物进行交联时发生微相分离，即嵌段共聚物一头自堆积，另一嵌段插入另一头的堆积体中，当选择性降解一端后就产生了连续孔道。^[23, 62]在带有硅烷的聚苯乙烯中形成的异戊二稀六方柱状胶束是由 PS-PI 两嵌段共聚物形成的。硅烷作为交联剂固定介观结构。通过臭氧分解除去交联薄膜中的 PI 嵌段后，产生纳米孔道。Hillmyer 等人利用聚丙交酯聚苯乙烯 (PS-PLA) 自组装制备了介孔聚合物 (图 1-14)^[63]，PLA 嵌段在 PS 矩阵中形成了六方堆积的纳米柱状胶束，它可以用碱性的甲醇水溶液降解除去。宏观上的排列由剪应力作用产生。这种通过剪应力排列的块体具有有序的介观结构，大孔径和有序排列的孔道。当化学刻蚀 PS 嵌段后得到的聚合物骨架具有丰富的羟基，这些羟基有利于孔道的功能化。通过在嵌段共聚物

ABC 中加入第三片断如聚丙交酯—聚二甲基丙烯酰胺—聚苯乙烯

(polystyrene-polydimethylacrylamide-polyactide, PS-PDMA-PLA), 可以达到功能化的目的。^[64]聚合物经交联除去 PLA 嵌段, 具有六方排列孔道的多孔的 PS 矩阵 (20 nm) 上嫁接着 PDMA。PDMA 易水解, 使孔道表面带有羧基基团。亲疏水性和 ABC 嵌段共聚物的自组装与 χ_{AB} , χ_{AC} , χ_{BC} 和 f_A , f_B 有很大联系。例如, 在三嵌段共聚物 PS-PDMA-PLA 中, PS 占很大比重, PDMA 和 PLA 嵌段占少量, 调节三嵌段共聚物 PS-PDMA-PLA 的 f 值, 组装后能得到高度有序没有缺陷的纳米孔薄膜。^[65]三嵌段共聚物具有两嵌段共聚物 PS-PEO 的高度侧面有序性和 PS-PMMA 可降解性。当 PMMA 嵌段达到一定链长时, PMMA 柱状胶束从 PS-PEO 两嵌段共聚物的核壳形貌中分离出来。当用 UV 照射和酸洗可以除去模板剂得到孔径均一的介孔聚合物。了解 ABC 型嵌段共聚物的堆积行为, 预期能得到 Q^{214} ($I4_132$), Q^{230} ($Ia32$), 和 O^{70} ($Fddd$) 结构。但在这个合成中, 聚合物骨架的不稳定性问题仍然存在。氮气吸附表面, 孔道未打开, 因此, BET 表面积不能给出。

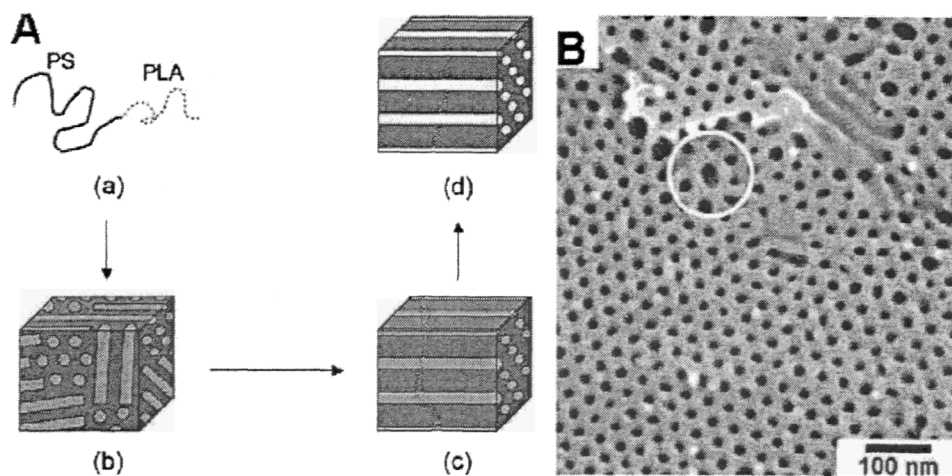


图 1-14, (A)由两嵌段共聚物组装制备纳米孔聚合物合成过程图: (a) 两嵌段共聚物 PS-PLA 自组装得到(b)具有多个区域的柱状形貌; (c)在剪应力作用下形成块体; (d)PLA 水解去除后就能得到纳米孔块体。(B) 用上述方法合成的多孔材料在垂直于圆柱轴方向的扫面电镜图, 圆圈为缺陷区域。

如果聚合物骨架在碳化时能保持孔道定向有序性, 就能得到介孔碳材料。嵌

段共聚物有序结构可以通过具有碳源的嵌段例如 PAN 和导向模板嵌段 (PBA) 微相分离得到。除去可牺牲嵌段, 碳化体构碳源的嵌段, 就能得到纳米孔的碳。^[66-68]这类产品大多为膜材料。需要基底在一定程度上支撑该纳米结构。此外, 介观结构的有序性较差, 主要与碳化过程大幅骨架收缩, 变形有关。

1.5 介孔碳材料形貌控制

实际应用中, 需要不同宏观形貌的介孔碳材料, 例如, 色谱中所需尺寸均一的球, 传感器和分离所用的膜, 透明的单片和光学上用到的膜。与传统材料不同, 介孔材料宏观形貌的控制很难通过后处理过程达到。在合成过程中, 介观结构组装和形貌的生长应该是同时控制的。^[69]与介孔氧化硅不同, 大多数聚合物和碳的介孔结构都是通过溶剂挥发过程得到。因此, 对形貌的研究也远远落后于介孔氧化硅材料。尽管如此, 不同形貌介孔碳例如, 薄膜,^[46, 48]单层膜,^[22]单片,^[47]纤维,^[47]小球,^[70]棒, 单晶。圆盘状单晶,^[71]等已经被报道合成。

有溶剂挥发法得到的介孔结构一般都需要基底, 像硅片, 薄膜或者是单层膜。^[33, 46, 48]气溶胶辅助自组装法合成大小在几个微米的多分散的介孔碳球。^[70]要得到介孔孔道规整排列的纤维, 必须使用剪应力有序排列的嵌段共聚物/聚合物骨架。^[47]间苯三酚和嵌段共聚物 F127 的复合物与甲醛反应得到介孔酚醛树脂和 F127 的复合体。利用剪应力例如旋转镀膜和喷射合成纤维状介孔材料都能在都到宏观上所需的膜和纤维材料。柔软的片状碳层可以用纤维编织而成 (图 1-15)。

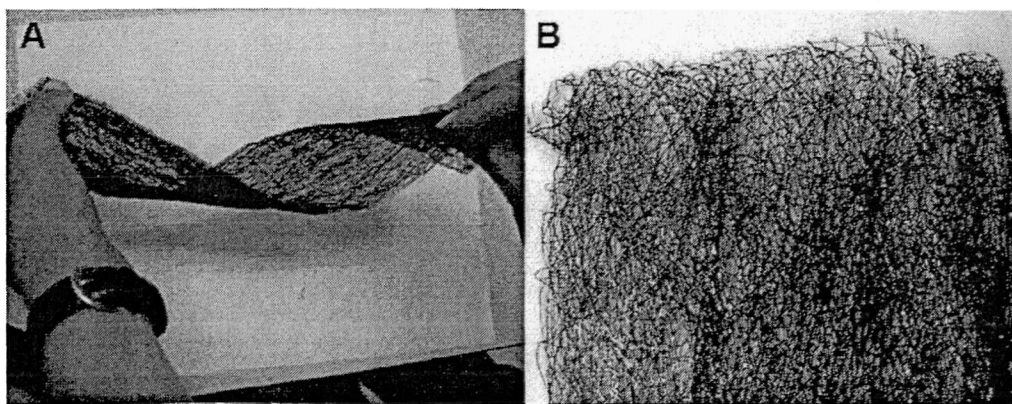


图 1-15, 碳纤维编织层的照片: (A)弯曲 360°; (B)层状织物。

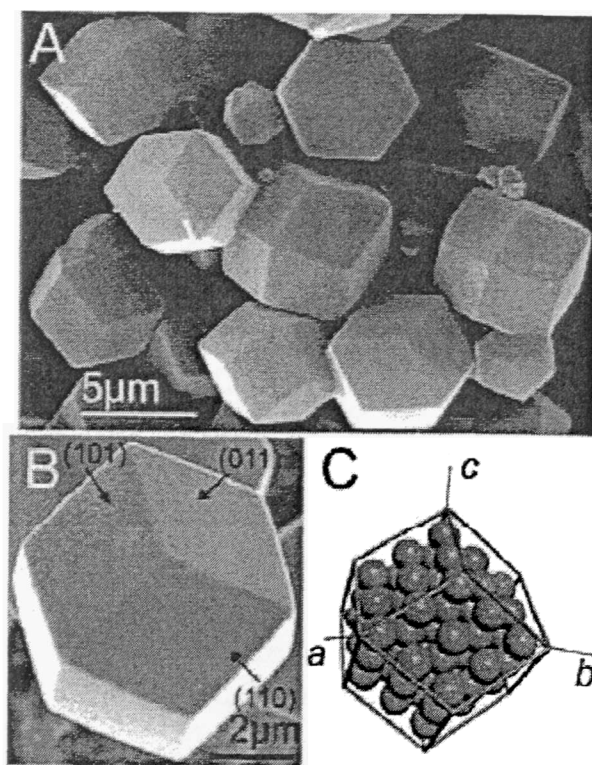


图 1-16, (A, B) 介孔碳 FDU-16 的 SEM 图, (C) 单晶模型图。

在弱碱性条件下, 甲醛和三嵌段共聚物 (F127 和 P123) 在水溶液中的协同组装过程可以制备尺寸在 1-5 mm 的小球状介孔碳, 5 到 200 μm 的棒状粒子, 菱形正十二面体的完美单晶以及圆盘状单晶。^[58, 71]树脂聚合速度和单晶介观结构形成速度之间的匹配是得到各种形貌介孔碳材料的重要因素。PEO/PPO 的比值, 三嵌段共聚物浓度影响了介观相亲疏水比值, 从而进一步影响树脂和共聚物间的氢键作用以及聚合物沉淀的聚集过程。尺寸较大的球状颗粒物在疏水界面得到。更高的温度可以提高聚合速度同时减弱氢键作用力, 进而导致组装失败。低温下聚合速度慢而不能固定住介观结构。有趣的是当温度在 66 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌速度为 (~ 300 rpm) 时, 可以得到 $Im\bar{3}m$, 尺寸为 $\sim 5 \mu\text{m}$ 的大单晶介孔碳, 该单晶具有菱形正十二面体构型 (图 1-16)。^[71]介质的温度可以平衡组装和缩聚速度, 同时搅拌速度有利于物质传输, 形成大单晶沉淀物。介孔碳材料完美单晶的合成, 为菱形十二面体沿 110 面生长形成体心立方介观结构的层状生长机理提供了条件。

硬模板, 例如利用阳极氧化铝 (AAO)^[72]和胶体氧化硅,^[73, 74]合成纤维状

或是大孔材料。介孔结构限制空间生长复制了模板材料的结构。用阳极氧化铝膜合成了长为 60 到 400 nm 的线状介孔碳。^[75]以双重尺寸大小的硅胶体晶为模板,三嵌段共聚物 F127 为表面活性剂制备了多级结构有序介孔大孔/介孔碳。^[76]介孔 (~12 nm) 来自于三嵌段共聚物,大孔来源于 3D 体心立方 (fcc) 硅胶体晶堆积而成。

1.6 选题依据与研究方案

1.6.1 选题依据

超分子自组装合成法为合成有序介孔聚合物和碳开辟了一条新的道路,并且可以大量合成。目前对该方面的研究也集中在酚醛树脂上。对于软物质化学,有机前驱物的交联特征,模板剂和前驱物之间的相互作用,使得介孔聚合物和介孔碳材料成功合成,并使其具有不同的物质组成,对称性,孔结构和形貌。有机寡聚物的反应性和交联性使其有利于设计合成新型材料。具有生物相容性和导电性的介孔材料高度需求。设计和合成功能化介孔碳材料,使其在生物电化学、催化、分离等方面具有优良的性能。杂化介孔聚合物和碳基材料的合成具有很重要的研究价值。因为杂化材料中的单个组分的功能在杂化体会体现更优良的性能即协同效应。除此之外,共缩聚法一直是合成功能化多孔材料既简单又有效的方法。与介孔硅不同,介孔聚合物骨架的组装分多步完成。当用 (ABC) 型的三嵌段共聚物为软模板,可以得到不同介观结构的介孔碳材料。因此,这使得利用具有不同亲疏比值或是不同 HLB 值的嵌段共聚物为单一模板或混合模板来调节介孔聚合物或介孔碳的微观拓扑结构成为可能。对其拓扑结构的控制和形成机理理论模型的研究和提出成为一个有意义的研究课题。

1.6.2 研究方案

针对介孔聚合物和介孔碳材料合成现状的分析,目前由复旦大学赵东元课题组提出的以甲阶酚醛树脂为有机前驱体,以嵌段类共聚物为模板剂,利用溶剂挥发诱导自组装法或是水热法成功合成了有序介孔聚合物和介孔碳。同时以介孔硅材料的功能化为指导,开展以下两部分内容:

1、有序介孔碳杂化材料的合成与初步应用研究

非金属功能化的介孔碳材料，氟化介孔碳材料的合成。首先，将带有 C-F 基团的有机单体，与苯酚，甲醛聚合得到氟功能化的树脂前驱体；然后，采用直接三嵌段共聚物为模板，通过“有机-有机”自组装得到氟化酚醛树脂/嵌段共聚物复合体，由于 C-F 键具有较高的键能，因此，碳化过程 C-F 键能稳定的存在。该方法成功的关键在于，含氟单体的引入。

介孔碳/纳米晶二氧化钛复合材料的合成。基于“有机-有机”自组装合成有序介孔碳以及“酸碱对”为钛源成功合成介孔二氧化钛，我们结合以上两者优势，将“酸碱对”钛源和酚醛树脂引入嵌段共聚物组装体系，成功合成了高二氧化钛纳米晶含量的介孔介孔碳/纳米晶二氧化钛复合材料。

2、嵌段共聚物亲疏水比值对介孔聚合物和介孔碳材料宏观形貌和微观结构的研究。

在介孔氧化硅水热合成中，混合表面活性剂体系常被用于合成新型结构或是新形貌的介孔氧化硅材料。目前在溶剂挥发诱导自组装得到的材料，一般都是薄膜或是块体材料，而且在介孔碳材料合成目前对表面活性剂混合体系的研究还未见报导。因此，将三嵌段共聚物混合模板体系用于介孔聚合物和介孔碳的合成，研究了体系亲疏水比值对介孔材料微观和宏观形貌的影响。

3、负载型介孔碳/Silicalite-1 材料的合成

介孔碳/二氧化硅纳米复合材料具有“钢筋—混凝土”的骨架结构，利用该纳米复合材料中的氧化硅组分为硅源，在有机碱溶液中直接晶化制备负载型介孔碳/Silicalite-1 材料。

第二章 氟化介孔碳的合成与应用

2.1 引言

碳材料由于其具有廉价, 表面积大, 高稳定性, 孔结构可控和表面化学性质可调等优点受到人们的广泛关注。为了拓展碳材料在电导体, 一次和二次电池, 电磁材料, 航空技术等方面的应用,^[77-80]对碳材料进行结构和表面修饰, 特别是氟化受到广泛研究。传统的修饰方法主要包括: (1) 用硝酸或臭氧等强氧化剂进行氧化; (2) 嫁接带有芳香基的重氮盐或者是亚甲胺内鎗盐; (3) 用碳烯或氮烯修饰; (4) 用锂化合物还原; (5) 气相沉积和气相反应。^[13, 79-85]最常用的就是气相沉积, 例如用氟气吹扫。^[82, 86, 87]然而, 碳材料的功能化由于其表面惰性而难以控制。

限制空间效应必定会为碳材料带来新奇的物理和化学性能, 这激发了人们合成孔径均一的介孔碳材料的兴趣。Ryoo 小组采用纳米浇铸法首次合成了介孔碳材料。^[27]将碳前驱物引入介孔氧化硅的孔道中, 在无机主体内发生液相或气相反应, 继续碳化转变成碳。除去介孔氧化硅硬模板后, 客体复制了主体氧化硅的介观结构得到了由纳米线, 纳米棒或纳米管构成的介孔碳复制体。^[21, 25, 27, 88-97]由于在高温碳化过程中功能化分子易流失, 所以对碳材料的功能化研究很少。^[98-104]例如有人采用乙二胺为碳源合成含氮的反相介孔碳。^[105]但是, 键能弱的 C-X 键不能经受高温碳化, 在碳化过程中断键。与氧化硅表面含有大量可反应的羟基相比, 由于碳材料表面缺少活性基团, 后嫁接法得到功能化介孔碳比较困难。Ryoo 小组采用孔道内原位聚合得到了聚合物修饰的介孔碳。^[101]采用重氮盐和氟气与介孔碳反应也可以将功能基团以共建键的方式嫁接到介孔碳表面。^[82, 106, 107]但是这种后嫁接法往往会碰到难以均匀修饰和孔堵塞等问题。另外, 此类介孔碳还要通过介孔硅为硬模板反相复制得到, 步骤繁琐。

最近, 多个研究小组采用有机-有机自组装的方法合成了有序介孔碳骨架。^[31, 33, 47, 48]例如, Meng 等提出在苯酚, 甲醛和三嵌段共聚物体系中采用溶剂挥发诱导有机-有机自组装合成高度有序介孔聚合物和介孔碳。^[33]该方法具有很好的重复性, 现已合成了一系列具有不同介观结构的介孔碳和介孔聚合物, 包括层状相, 二维六方 $p6mm$ (FDU-15), 体心立方 $Im\bar{3}m$ (FDU-16), 面心立方 $Fm\bar{3}m$

(FDU-18)和双连续立方 $Ia\bar{3}d$ 和 $Fd\bar{3}m$ (FDU-14 和 FDU-17) 介观结构。^[50-52] 到目前为止有关在这类碳骨架上功能化的研究尚未见报导。这主要是由于高温碳化同样会使功能基团或者是键能弱的 C-X 键分解或断裂。

本章中我们用直接三嵌段共聚物模板法合成高有序度的氟化介孔碳。有机前驱物为苯酚, 甲醛和对氟苯酚。对氟苯酚被视为功能化单体, 类似于功能化介孔硅合成中使用的含有有机功能团的烷基硅烷。结构导向剂为三嵌段共聚物 (PEO-PPO-PEO)。经高温碳化, 得到了对氟苯酚含量介于 0–80% (对氟苯酚占总酚类的摩尔百分含量), 含有 C-F 共价键的高有序度介孔碳。该氟化介孔碳具有高比表面积和均一的孔径分布。通过简单调节对氟苯酚的含量或树脂和表面活性剂的比例就能得到二维六方相和三维体心立方相的含氟介孔碳。电子传递动力学测试表明氟修饰的有序介孔碳具有很高的氧化还原能力。

2.2 原料与试剂

本论文中所用的原料和试剂见表 2-1.

表 2-1, 实验所用气体和试剂列表

试剂名称	试剂规格	生产厂家
苯酚	CP	中国医药集团上海化学试剂公司
甲醛	CP	中国医药集团上海化学试剂公司
氢氧化钠	CP	中国医药集团上海化学试剂公司
对氟苯酚	AR	Aldrich
四氯化钛	CP	中国医药集团上海化学试剂公司
钛酸正丁酯	CP	中国医药集团上海化学试剂公司
正硅酸乙酯	CP	中国医药集团上海化学试剂公司
盐酸	CP	中国医药集团上海化学试剂公司
乙醇	AR	上海振兴化工一厂
四丙基氢氧化铵	AR	Aldrich
EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆ (F127)	AR	Aldrich
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ (P123)	AR	Aldrich
EO ₁₃₂ PO ₅₀ EO ₁₃₂ (F108)	AR	Aldrich
EO ₁₃ PO ₃₀ EO ₁₃ (L64)	AR	Aldrich
PO ₁₉ EO ₃₃ PO ₁₉ (25R4)	AR	Aldrich
氮气	普通	上海比欧西气体有限公司

2.3 实验部分

2.3.1 酚醛树脂前驱体的制备

根据文献报道, 合成甲阶酚醛树脂前驱体。具体过程如下: 将 8.0 g 苯酚在 40–42 °C 条件下熔融, 加入 1.7 g 20 wt% 氢氧化钠水溶液, 搅拌 10 分钟, 再加入 14.2 g 37 wt% 甲醛水溶液搅拌均匀, 升温至 70–75 °C 反应 1 小时, 降至室温。用 0.6 M HCl 溶液调节溶液的 pH 值为~7.0, 低于 50 °C 真空减压脱水 1–2 h。将得到的粘稠液体溶于乙醇配成 20 wt% 溶液待用。

2.3.2 含 F 酚醛树脂前驱体的制备

将 1.0 g 对氟苯酚和 7.2 g 苯酚放入三颈烧瓶中, 40–42 °C 条件下熔融, 将

1.7 g 20 wt% NaOH 水溶液慢慢滴入上述透明液体中。10 分钟后，加入 14.2 g 福尔马林 (37 wt%) 溶液，在 70 – 75 °C 回流反应。1 h 后冷却至室温，用 2 M HCl 水溶液调解 pH 值至中性，低于 50 °C 真空减压脱水 1–2 h。。将树脂溶解在乙醇中配成 20 wt % 乙醇溶液。固定原料的摩尔比 1.0 ($x\%$ 对氟苯酚 + $(1-x)\%$ 苯酚): 2.0 甲醛: 0.1 NaOH: 6.7 H₂O, 调解对氟苯酚的含量 x 从 0 – 80, 得到一系列不同氟含量的树脂。例如, F-resol-67 是指含氟树脂中对氟苯酚的摩尔含量为 67%, 苯酚摩尔含量为 33%。

2.3.3 氟化介孔碳的制备

以甲阶含氟酚醛树脂为高分子前驱体，三嵌段共聚物 F127 为模板剂，采用溶剂挥发诱导自组装技术制备氟化介孔碳。合成三维体心立方结构所需原料的摩尔比为 0.1: 0.9: 2: 0.2: 0.0033 – 0.0061, 0.5: 0.5: 2: 0.2: 0.0033 – 0.0049 或 0.67: 0.33: 2: 0.2: 0.0033 – 0.0037, 合成二维六方结构所需物料摩尔比值为对氟苯酚: 苯酚: 甲醛: NaOH: F127 = 0.1: 0.9: 2: 0.1: 0.009 – 0.0065: 0.5: 0.5: 2: 0.1: 0.0051 – 0.0055 或 0.67: 0.33: 2: 0.2: 0.0040 – 0.0044。例如，将 0.80 g F127 溶解在 16 g 乙醇溶液中，加入 8.00 g 20 wt % 的含氟树脂 F-resol-10 乙醇溶液，搅拌 10 min 后将母液转移至培养皿中，室温挥发 5 – 8 h。放置 100 °C 烘箱热聚 24 h，刮下培养皿中透明膜状物，放入管式炉中氮气保护 900 °C 焙烧 4 h，得到介孔碳 F-FDU15-10。FDU-15, FDU-16 来自于文献中，分别对应于二维六方结构 ($p6mm$) 和三维体心立方结构 ($Im\bar{3}m$)。样品名中的 10 是指对氟苯酚占总酚量的摩尔百分含量。

2.3.4 介孔碳的制备

纯介孔碳的样品 FDU-15 和 FDU-16 的合成，采用甲阶酚醛树脂为高分子前驱体，F127 为模板，通过溶剂挥发诱导自组装制备。典型的合成过程如下：将 1.0 g F127 溶于 20.0 g 乙醇，搅拌得到澄清溶液。然后加入 5.0 g 20 wt% 酚醛树脂预聚体，搅拌 10 min，得到均匀的溶液。将得到的样品在 900 °C 氮气气氛下分别焙烧，得到 FDU-15。若将 20 wt% 酚醛树脂预聚体的质量升高为 10g，则得到 FDU-16 介孔碳。

2.3.5 电化学性能测试

循环伏安测试采用 CHI660 电化学工作站, 传统三电极体系, 铂碳电极, 铂电极和饱和甘汞电极 (SCE) 分别作为工作电极, 对电极和参比电极。铂碳电极直径 3 mm, 分别在 1.0, 0.30, 和 0.005 μm 的氧化铝泥浆中抛光, 用清水洗去残渣。电极分别在 1: 1 的硝酸, 丙酮和超纯水中超声洗涤, 室温晾干。将 20 μL 2.6 mg/mL 的介孔碳和 *N,N*-二甲基 甲酰胺 (DMF) 悬浮液滴到预处理的铂碳电极上, 在红外灯下干燥得到介孔碳修饰的电极。所有实验用的溶液都预先用高纯氮鼓泡除氧至少 15 min, 整个实验都在室温和氮气气氛中进行。

2.3.5 表征方法

小角 X 射线散射 (SAXS) 谱图由德国布鲁克公司 Nanostar U 小角 X 射线散射仪测定 (CuK α), 管压 40 kV, 管流 35 mA, 记录时间为 30 min。 d 值通过公式 $d = 2p/q$ 计算, 晶胞参数 $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ (F-FDU15) 和 $a_0 = \sqrt{3}d_{110}$ (F-FDU16) 计算。小角, 广角 X 射线衍射 (X-ray diffraction XRD), Rigaku D/max B X 射线粉末衍射仪测定 (Cu K α), 管压 40 kV, 管流 20 mA 和 40 mA, 扫描速率为 0.01°/s。 d 值通过公式 $d = n\lambda/\sin\theta$ 计算, ($n=1, \lambda=1.5408$), 二维六方 ($p6mm$) 和三维体心立方 $Im\bar{3}m$ 晶胞参数计算公式分别为 $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$, $a_0 = \sqrt{3}d_{110}$ 。氮气吸附/脱附等温线采用 Nova 4000e (Quantachrome) 吸附仪于 77 K 条件下获得。测试前, 样品在真空条件下于 150—200°C 预先脱气不小于 6 h。样品的比表面积 (S_{BET}) 采用 BET 方法; 孔容 (V_t) 和孔径 (D) 由等温线吸附分支采用 BJH 模型计算, 其中孔容用相对压力 $p/p_0 = 0.99$ 处的吸附量计算; 微孔表面积 (V_m) 和微孔表面积 (S_m) 采用 $V-t$ plot 方法有公式 $V_m/\text{cm}^3 = 0.001547$ 计算, I 为 $V-t$ 曲线的纵坐标截距。透射电镜 (TEM) 照片由日本 JEOL JEM2011 型高分辨透射电镜获得, 加速电压为 200 kV。样品的制备是将材料的粉末分散于乙醇当中形成溶浆, 以负载了碳膜的铜网挂取该溶浆, 干燥后直接用于观察。样品的红外光谱 (FI-IR) 在 Magna 550 (Nicolet) 傅立叶变换红外光谱仪上测定, 将样品和 KBr 以约 1:100 的比例混合研磨均匀, 压制成小圆片, 在室温下扫描, 扫描范围为 4000-400 cm^{-1} 。采用 Perkin-Elmer 7 Series 热重分析仪 (TG-DTA) 监控材料在氮气气

氛下 25-1000 °C 范围内的热降解行为, 升温速率为 5°C/min。碳的固体交叉极化—魔角旋转核磁共振 (^{13}C CP/MAS NMR) 谱图在 Bruker DSX300 spectrometer 上获得, 测量温度为室温, 频率为 75 MHz, 循环时间为 2 s, 接触时间为 1 毫秒, 标样为金刚烷。拉曼谱图在 Jobin Yvon Lab Ram Infinity 型拉曼光谱仪上测得, 仪器带有紫外和可见两个激光器。紫外光是由 Kimmon IK3201R-F He-Cd 激光器提供的 325 nm 激发线, 分辨率 4 cm^{-1} , 可见光由 Ar^+ 激光器源提供的 514.5 nm 激发线, 分辨率 2 cm^{-1} 。

2.4 结果与讨论

2.4.1 高有序度氟化介孔碳

三嵌段共聚物 F127 和含氟树脂通过溶剂挥发诱导共组装法合成了氟化介孔碳材料。所得新合成产品为透明膜状物, 没有发生宏观相分离。未焙烧样品 F-FDU16-67 的 SAXS 图谱 (图 2-1) 中显示了一个强的衍射峰 (q 值为 0.5 nm^{-1}) 和两个弱衍射峰 (q 值分别为 0.7 nm^{-1} 和 0.82 nm^{-1}), 分别对应三维体心立方介观结构的 110, 200 和 211 晶面。在氮气气氛中 900 °C 焙烧, SAXS 图谱中对应的三个衍射峰依然明显, 表明该立方介观结构有高的热稳定性。焙烧前和焙烧后的晶胞参数分别为 18.5 和 12.6 nm, 收缩率为 32%, 与纯介孔碳 FDU-16 接近, 表明氟的引入对介观结构的影响较小。

氟化介孔碳 F-FDU16-67 的 TEM 图谱 (图 2-2) 显示典型的体心立方结构, 分别对应 110, 100 和 111 面, 表明具有高度有序的介观结构。从 TEM 图中得到晶胞参数为 12 nm, 此结果与 SAXS 结果一致。介孔碳 F-FDU16-67 的氮气吸附等温线 (图 2-3A) 为第 IV 类型, 即介孔分布类型, 在相对压力为 0.4-0.6 之间出现毛细凝聚, 对应于图 2-3B 中均一的孔径分布。氮气吸附等温线中的滞后回环属于 H_2 型, 表明笼状孔道。该样品的比表面积, 总孔容和孔径分别为 944 m^2/g , 0.5 cm^3/g 和 2.6 nm, 与纯介孔碳 FDU-16 相似 (表 2-1), 表明该氟化介孔碳在高温碳化后仍能保持完美的体心立方结构。

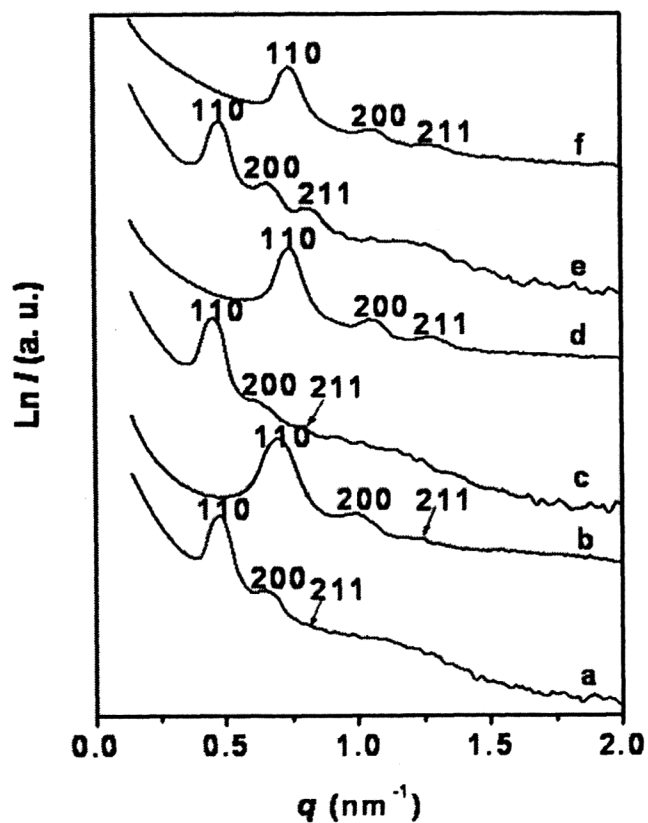


图 2-1, 氟化介孔碳 SAXS 图谱: as-made materials F-FDU16-67 (a), F-FDU16-50 (c), F-FDU16-10 (e)和 900 °C 氮气保护焙烧后氟化介孔碳 F-FDU16-67 (b), F-FDU16-50 (d), 和 F-FDU16-10 (f)。

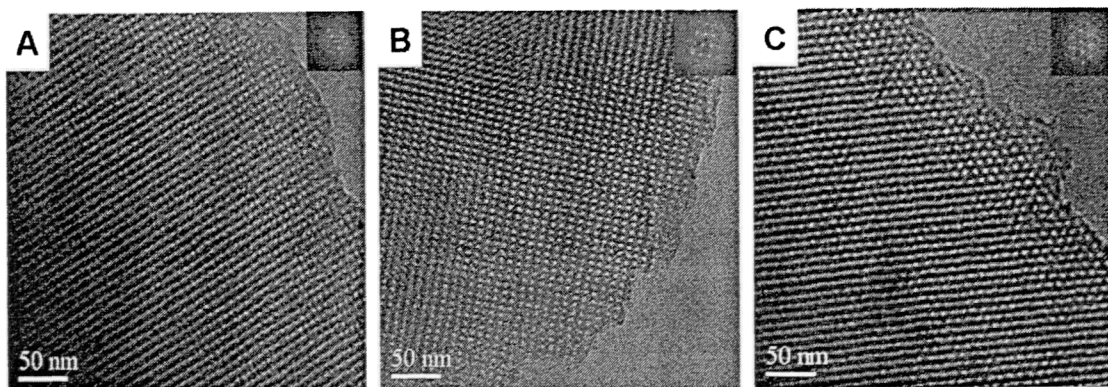


图2-2, F-FDU16-67的TEM图: (A) [110], (B) [100], 和 (C) [111] 方向。内插图为相应的傅立叶转换衍射图。

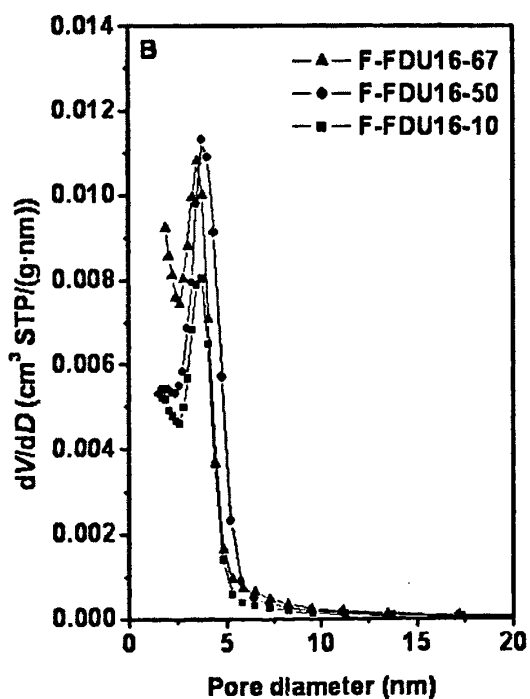
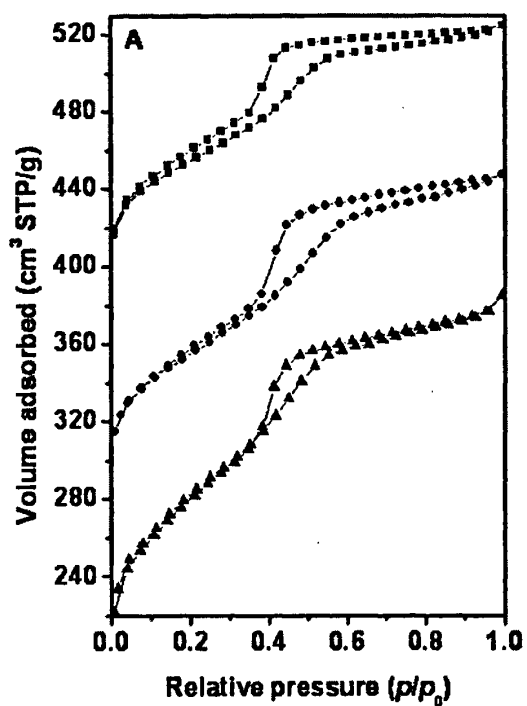


图 2-3, F-FDU16-67, F-FDU16-50 和 F-FDU16-10 碳材料的(A)氮气吸附脱附等温线和 (B) 孔径分布图。F-FDU16-50 和 F-FDU16-10 等温线分别向上提升 120 和 240 cm^3/g 。

表 2-1, 纯介孔碳和氟功能化介孔碳的结构参数。

Sample	Unit cell parameter a_0 (nm)	BET surface area (m ² /g)	Micropore surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)
F-FDU16-67	12.6	944	790	3.5	0.50	0.24
F-FDU16-50	11.9	741	602	3.7	0.49	0.21
F-FDU16-10	11.9	715	611	3.6	0.43	0.21
FDU-16	13.1	812	663	4.0	0.44	0.23
F-FDU15-67	9.6	693	577	3.0	0.43	0.18
F-FDU15-50	10.2	792	625	3.7	0.53	0.21
F-FDU15-10	11.2	998	757	4.4	0.70	0.27
FDU-15	11.4	875	683	4.0	0.59	0.24

氟化介孔碳和纯介孔碳经 900 °C 氮气保护焙烧 4 h 的红外谱图见图 2-4A。介孔碳 FDU-16 的红外谱图与文献中报导的一致。^[50]F-FDU16-67 与 FDU-16 具有相似的红外谱, 唯一的不同就在于 F-FDU16-67 在 1123 cm⁻¹ 有一个吸收峰, 对应于 C-F 共价键的伸缩振动⁴³。表明在氮气保护高温碳化后样品 F-FDU16-67 除具有碳的骨架结构外, 还存在 C-F 共价键, 这可归因于 C-F 共价键键能高。^[108]高温碳化后氟化介孔碳和纯介孔碳的拉曼图谱见图 2-5A。在 1590 cm⁻¹ 和 1321 cm⁻¹ 处的峰分别对应于碳材料的 G-band 和 D-band。氟引入后 D-band 和 G-band 的强度之比略有下降, 这说明 F-FDU16-67 保留了碳的骨架, 同时也暗示了氟对碳表面的修饰作用。图 2-5B 中 FDU-16 和 F-FDU16-67 的广角 XRD 衍射图谱在 2 θ 为 22° 和 44° 处出现的衍射峰分别对应于无定型碳的 002 和 01 面, 进一步显示了材料具有碳骨架。

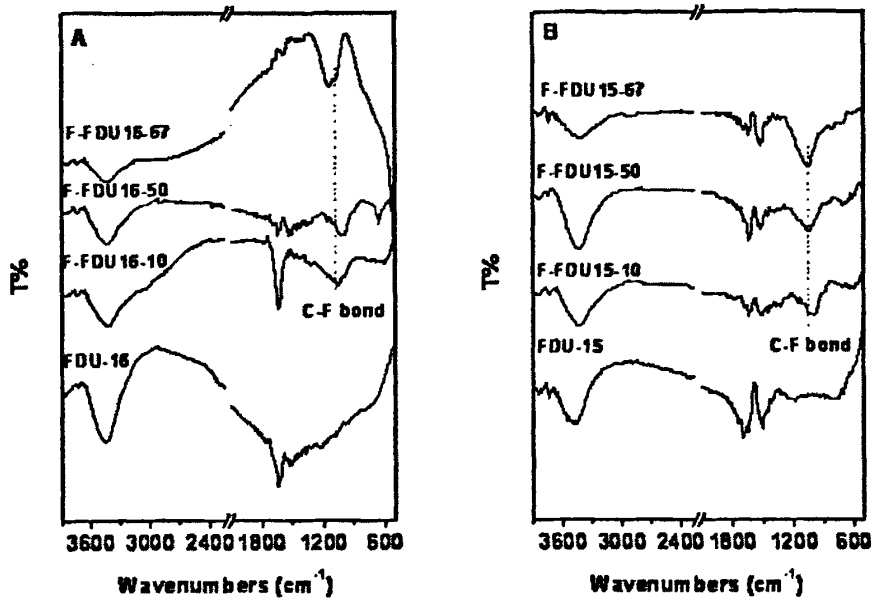


图 2-4, 高温碳化后(900°C)氟化介孔碳的红外图谱(A) 3D 体心立方和(B) 2D 六方介孔结构。

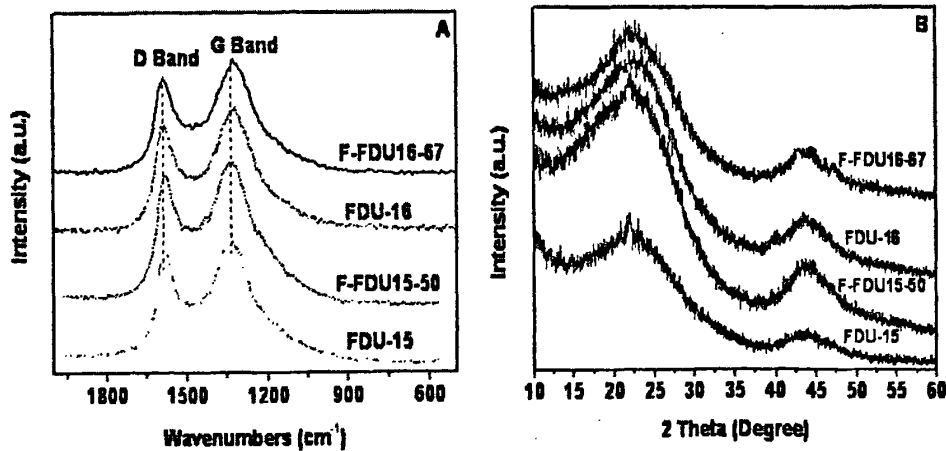


图 2-5, 900°C 氮气保护焙烧后纯介孔碳和氟化介孔碳的(A) Raman 图谱和(B) 广角 XRD 图。

当氟化树脂 F-resol-50 与三嵌段共聚物的质量比为 2.36 时, 也能得到透明的膜, 未发生相分离。从未焙烧样品 F-FDU15-50 的 SAXS 图(图 2-6) 可以看出四个峰的 q 值范围在 $0.45 \text{ nm}^{-1} - 1.20 \text{ nm}^{-1}$ 之间, 对应于高有序度的二维六方结构,

晶胞参数为 10.9 nm。900 °C 碳化后, SAXS 散射峰依然明显, 对应的 q 值略微变大。以上结果表明该材料具有稳定的二维六方介观结构, 碳化后晶胞收缩率为 25%。900°C 碳化后 F-FDU15-50 的 TEM 图具有大面积的有序孔道阵列, 进一步表明其高有序度的二维六方介观结构 (图 2-6)。从 TEM 图得到晶胞参数 a_0 为 11.0 nm, 与 SAXS 结果一致。F-FDU15-50 的氮气吸附等温线 (图 2-8A) 为典型的第 IV 类型, 在相对压力为 0.40 – 0.65 发生毛细凝聚现象。由 BJH 方法计算得到的孔径分布很均匀, 最可几孔径为 2.7 nm。F-FDU15-50 的比表面积为 792 m^2/g , 孔容为 0.53 cm^3/g (见表 2-1)。

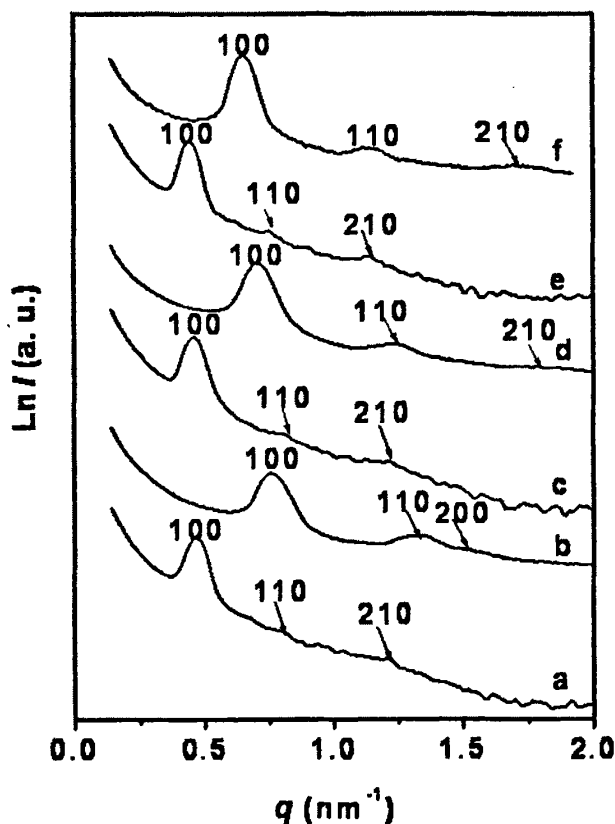


图2-6, 不同氟含量树脂得到的氟化介孔聚合物和介孔碳材料的SAXS图: as-made F-FDU15-67 (a), F-FDU15-50 (c), F-FDU15-10 (e)和900 °C处理后碳材料F-FDU15-67 (b), F-FDU15-50 (d)和F-FDU15-10 (f)。

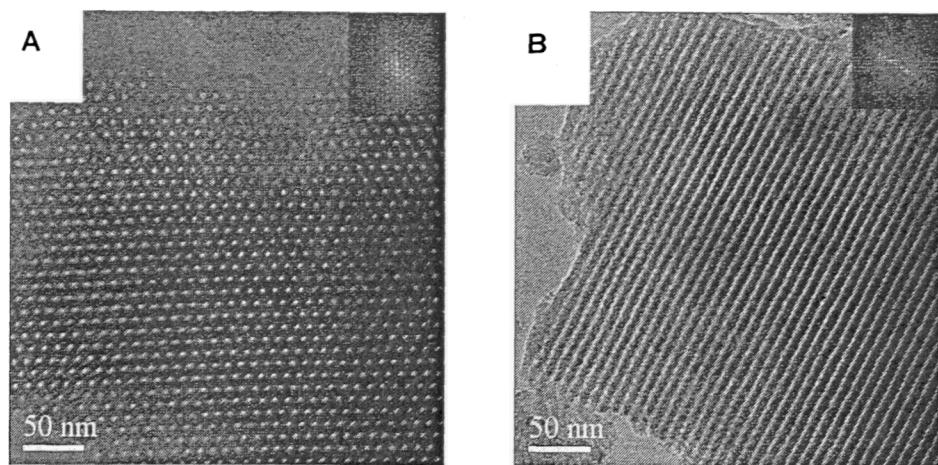


图 2-7, 氟化介孔碳 F-FDU15-50 TEM 图, (A) [001]和(B) [110]方向。Inset 图为相应的傅立叶转换衍射图。

比较纯介孔碳 FDU-15 和氟功能化介孔碳 F-FDU15-50 的红外图谱, 可以看出在 1031 cm^{-1} 处有一个明显的吸收峰, 该吸收峰对应于 C-F 键的伸缩振动峰, 表明氟化介孔碳 F-FDU15-50 具有含 C-F 共价键的碳骨架。

当采用一系列含有不同对氟苯酚含量(摩尔比为 0 – 67%)的氟化树脂作为前驱体, 可以得到一系列高有序度的氟功能化介孔碳材料。这些样品的红外图谱与氟功能化介孔碳 F-FDU16-67 和 F-FDU15-50 的红外图谱类似, 在 1100 cm^{-1} 处都能检测到 C-F 键的伸缩振动峰(图 2-4)。随着氟含量的增加, C-F 键的伸缩振动峰有所加强。此类样品的拉曼和广角 XRD 图谱与前面提到的氟化介孔碳相似, 具有无定形碳骨架结构。未焙烧样品的 SAXS 图谱表明此类材料具有有序的二维六方和三维体心立方介观结构。经 900°C 焙烧后, SAXS 峰更清晰可辨, 表明此类氟化介孔碳材料的热稳定性高(图 2-7A 和 B)。焙烧后样品的氮气吸附等温线为第 IV 类型, BJH 孔径分布均一, (图 2-8 和图 2-9)。材料的孔结构参数见表 2-1, 可见有序氟化介孔碳具有大比表面积, 大孔径, 均一的孔径分布。氟含量对介观结构的影响较小。

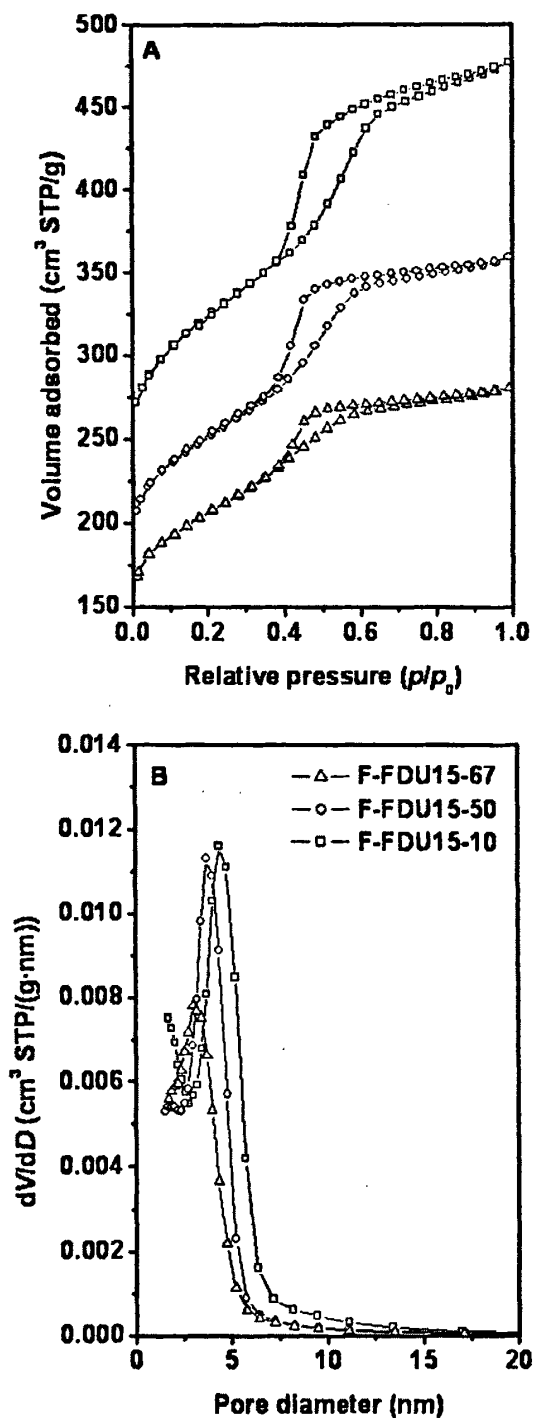


图 2-8, 氟化介孔碳材料(A)氮气吸脱附等温线和(B)孔径分布图。

2.4.2 氟化介孔碳合成

由此可见,采用直接三嵌段共聚物为模板,溶剂挥发诱导自组装合成了氟化介孔碳杂化材料。合成过程分为以下几步:首先,将对氟苯酚,苯酚和甲醛在碱性条件下共缩聚合成氟化树脂;氟化树脂和三嵌段共聚物在乙醇溶剂挥发过程中自组装;低温热聚固化得到含氟树脂/三嵌段共聚物复合体;氮气保护下 350°C 除表面活性剂;900 °C 高温碳化得到氟化介孔碳。

本实验中,氟化树脂的合成是关键步骤。以碱为催化剂,将对氟苯酚,苯酚和甲醛热聚得到水溶性和醇溶性的氟化酚醛树脂。在碱催化热聚过程中酚类的邻、对位上的碳原子与甲醛反应得到低聚的树脂分子,此低聚的树脂分子含有大量的酚羟基和羟甲基。对氟苯酚和苯酚作为单体与甲醛反应生成含氟树脂,含氟树脂的相对分子量在 300–600 之间。树脂的 ^{13}C 核磁共振谱图见图 2-9。

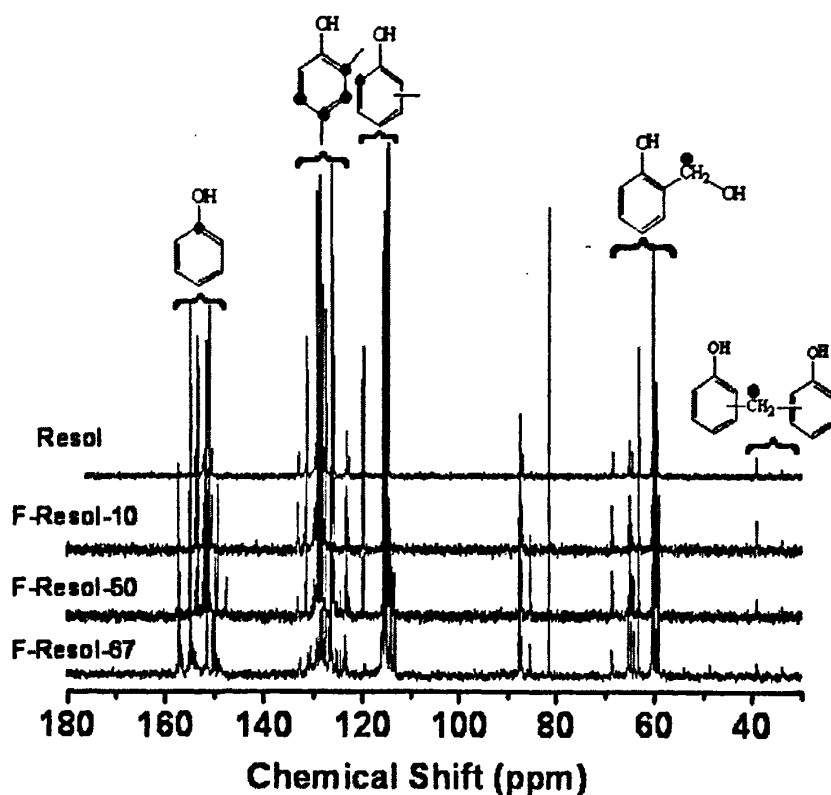


图 2-9, 纯酚醛树脂和不同含氟树脂的 ^{13}C NMR 图。

由于甲阶酚醛树脂分子的单个分子大小各异, 导致碳原子的化学环境较复杂。因此, 未能找到标准谱图与其对照, 但至少可以通过对酚醛树脂的表征认识氟化酚醛树脂。含氟树脂的 ^{13}C 谱图与纯树脂类似, 都能检测到苯环与羟基相连及苯羟基上三连接或四连接的碳原子。表明对氟苯酚与苯酚一样参与共缩聚反应。此外, 苯羟基和苯羟基与苯酚的比值也与对氟苯酚的含量有关, 随着对氟苯酚含量从 0%, 10%, 50% 增加到 67%, 树脂中苯羟基和苯羟基与苯酚的比值也相应减少, 分别为 30.4%, 24.7%, 19.0% 和 14.1%。以上现象表明氟已经引入到树脂中。由于 C-F 共价键具有很高的化学键能,^[109] 因此能在高温下保存下来。但当对氟苯酚完全取代苯酚与甲醛反应时, 生成沉淀。

值得注意的是, 我们能在较宽的比例范围内得到 $Im\bar{3}m$ 和 $p6mm$ 不同介观结构的氟化介孔碳, 介观结构与树脂前驱物有关。酚含量与三嵌段共聚物及对氟苯酚与总苯酚之间的比值对介观结构的影响见图 2-10。从图可知, 酚含量与三嵌段共聚物及对氟苯酚与酚类的比值都会影响最后的介观结构。例如, 当总酚类/F127 的摩尔比在 1.0-2.0 之间时, 能合成二维六方介观相 F-FDU15-10, 继续增加总酚类/F127 的摩尔比得到三维立方 F-FDU16-10 介观结构。另一方面, 苯酚/F127 的摩尔比在 1.54-4.0 范围内都能合成具有有序介观结构的 FDU-16(空间群 $Im\bar{3}m$), 但只有当总苯酚/F127 的摩尔比为 4.0 时才能得到有序介孔碳 F-FDU16-67。当对氟苯酚的含量降为 50% 和 10% 时, 总酚类/F127 比值范围在 3.0-4.0 和 2.4-4.0 时能得到三维体心立方含氟介孔碳。以上结果表明, 当对氟苯酚含量增加时, 得到有序介观结构所需有机前驱物的量相应增加。

在介孔氧化硅材料的合成过程中, 发现介观结构与三嵌段共聚物和硅物种的亲疏水比例 (V_H/V_L) 有关。本文中当对氟苯酚的含量一定时, 酚类与 F127 的比值较高时得到三维体心立方介观结构, 当降低酚类与 F127 的比值时介观结构就转变成二维六方结构。与酚醛树脂一样, 含氟树脂与三嵌段共聚物的 PEO 嵌段以氢键作用相互连接, 当酚类与 F127 的比例降低时, 就相当于降低了酚羟基和苯羟基的量, 在疏水基团维持不变的情况下减小亲水基团的量, 即降低了介观相表面曲率, 因此导致介观结构发生变化。

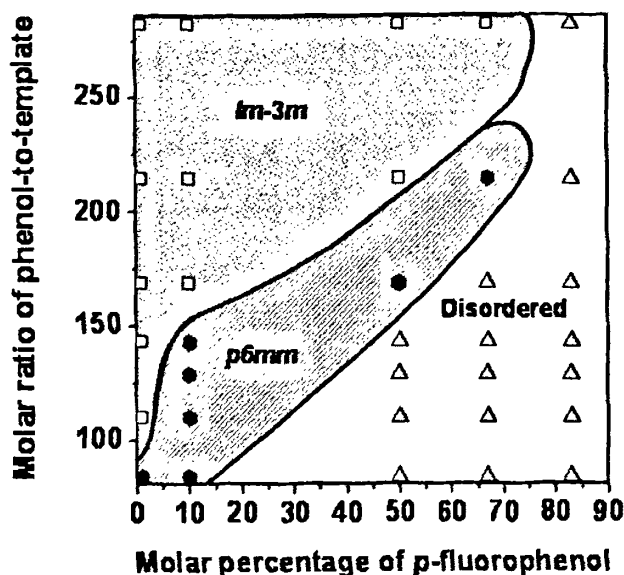


图 2-10, 根据 SAXS 测试得到的介观结构合成相图。

随着树脂中对氟苯酚含量的增加, 若得到高有序度的介观结构, 需要相应的增加含氟树脂的量。原因在于, 对氟苯酚中对位氟原子占据了一个活性位, 可能抑制缩聚反应的进行, 导致羟基含量的降低。由于树脂中羟基与三嵌段共聚物 PEO 嵌段通过氢键发生相互作用, 因此, 这一现象可能与对氟苯酚的加入导致羟基减少有关。再者, C-F 键本身的疏水性进一步降低了三嵌段共聚物/树脂复合体的亲疏水比值。当对氟苯酚含量越大时, 组装所需的含氟树脂就越多。对氟苯酚的含量不能太大, 当含量超过 83% 时, 就不能得到有序的介观结构, 这可能是羟基含量太少, 或疏水性增加所致。

在得到相同介观结构条件下, 对氟苯酚的含量对结构的有序性影响较小。这与用氟气吹扫得到的氟功能化介孔碳不同⁹。在氟气吹扫过程中由于碳与氟气发生反应, 形成 SP^3 杂化碳, 导致介孔碳孔道结构的破坏。本文我们在合成初始就引入 C-F 共价键, 经共组装, 热聚和高温碳化后 C-F 共价键仍能保存下来。因此, 高有序度的介观结构一旦形成, C-F 键对介孔碳孔道结构的影响可以忽略。

2.4.3 电子传递动力学研究

电催化活性与电极材料的表面性质有很大关联,我们将氟功能化的介孔碳应用在传统三电极体系 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 中, 测量其氧化还原循环伏安曲线以获得电子传递速率。

图 2-11A 是 F-FDU15-50 修饰后的铂碳电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 溶液中不同扫数下循环伏安曲线, 可以看出电压在 -0.3 和 -0.1 范围内有对称的氧化还原峰形。随着扫数的增加, ΔE_p 和氧化还原峰电流呈线性增加。表明该过程是准可逆和线性扩散过程。[110, 111]

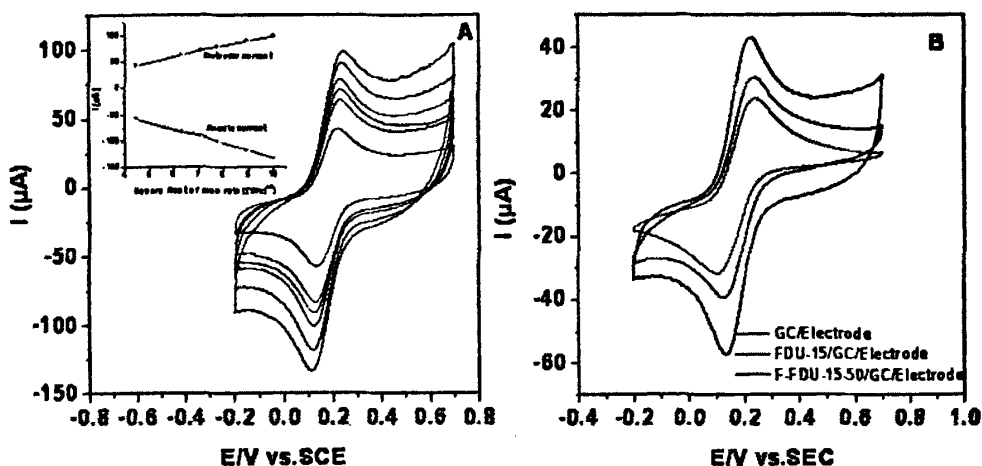


图2-11, (A) 氟化介孔碳F-FDU15-50修饰电极在5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.1 M KCl溶液中的循环伏安曲线。扫速从内到外分别为: 20, 40, 50, 60, 80, 100 mV s^{-1} 。内插图为电流vs. 扫速平方根。(B) 裸电极, 纯介孔碳和氟化介孔碳修饰电极在5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.1 M KCl溶液中, 扫数为20 mV s^{-1} 的循环伏安曲线。

在 5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 0.1 M KCl 溶液中, 扫数为 20 mV/s , 裸电极 (铂碳电极), 以及用 FDU-15, F-FDU15-50 分别修饰后电极的循环伏安曲线比较见图 2-11B。由图中得出, F-FDU15-50, FDU-15 分别修饰后的电极及裸电极的 ΔE_p 值分别为 87 mV, 107 mV 和 138 mV。 ΔE_p 是指阴阳两极间的电位差, 电位差值与电子传递速率有关。较低的 ΔE_p 对应于较高的电子传递速率。所以, 修饰电极的电子传递速率顺序为 F-FDU15-50 > FDU-15 > 裸电极。另一方面, 根据

Nicholson's 方程计算得到 F-FDU15-50 修饰, FDU-15 修饰和裸电极的电子传递速率常数 k_0 分别为 0.005, 0.0025, 0.0013 cm/s。电化学行为一般与电极的石墨化程度和其表面的结构和化学性质有关。^[110, 112]拉曼图中 I_D/I_G 比值的减小表明碳的石墨化程度有所提高。氟引入后的介孔碳修饰电极显示了更高的电化学性能, 进一步证明氟对碳骨架的影响。以上结果表明, 二维六方有序孔道结构能大大提高电极电化学性能, 同时提高电子传递速率。电极较高的氧化还原能力归因于碳的规整结构, FDU-15 和 F-FDU15-50 较大的孔径, 更重要的是氟功能化后 C-F 共价键的电化学还原性能大大提高了电子传递速率。

2.5 本章小结

利用直接三嵌段共聚物模板法首次合成具有连续开放骨架结构的、氟化有序介孔碳材料。具体结果如下:

- (1) 所得碳材料具有高有序度二维六方结构和三维体心立方结构, 高比表面积 ($693 - 998 \text{ m}^2/\text{g}$), 均一孔径 ($2.6 - 4.0 \text{ nm}$), 大孔容 ($0.43 - 0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$) 及 C-F 共价键。
- (2) 合成的关键在于选用可溶性氟化酚醛树脂为碳源前驱体。可溶性氟化酚醛树脂由苯酚, 甲醛和带功能团的对氟苯酚为原料在碱性条件下缩聚得到。
- (3) 合成中选用的氟化酚醛树脂中, 对氟苯酚含量占总酚量 $0 - 83\%$ 。过量对氟苯酚的存在可能导致酚醛树脂中羟基数目减少或疏水性增强, 不能与表面活性剂组装形成有序介观结构。
- (4) 通过调节对氟苯酚占总酚类的比例或氟化树脂和三嵌段共聚物的比值可调节介观结构。
- (5) 氟功能化介孔碳修饰的电极显示了比纯介孔碳 FDU-15 和裸电极更高的电子传递速率, 进一步表明氟化介孔碳在电催化反应中具有潜在的应用价值。

第三章 有序介孔 C-TiO₂ 纳米复合材料的合成

3.1 引言

介孔非硅基材料尤其是晶化材料内在的理化性能及介孔材料纳米孔的空间限域效应,使得该类材料在生物传感器、光学、磁学、电子、机械、微器件和量子点^[1]等方面具有不可估量的潜在应用前景。^[19, 113, 114]例如,具有良好电导性,高比表面积的载体为酶的负载和底物扩散提供了良好的微环境,具有长期稳定的生物催化活性和高选择性。^[115]然而,传统用在生物电化学中负载蛋白的半导体氧化物载体包括TiO₂,^[116, 117]ZnO,^[116]和 WO₃^[118]等都是些纳米晶材料,因此,具有较小的比表面积和孔容。

TiO₂是一种非常重要的电极材料和载体材料。^[116, 117, 119-123]Durrant等人,首次用纳米晶的二氧化钛薄膜作为蛋白载体。^[124]Gratzel等人利用TiO₂纳米粒子作为染料敏化太阳能电池和铬电子器件材料,^[119, 120]并将DNA吸附在由TiO₂纳米粒子形成的薄膜上。^[125, 126]所以,介孔金属氧化物晶体材料在蛋白负载和提高氧化还原蛋白与电极之间直接电子传递需求迫切。主要问题是介孔材料在晶化过程中会导致结构坍塌。^[39]2004年, Li等人^[127]合成了介孔TiO₂-P₂O₅-SiO₂纳米复合材料,该复合材料不仅具有有序的二维立方介孔孔道,而且金属氧化物纳米晶嵌在无定型的墙壁中。最近,复旦大学赵东元课题组^[128]发现二氧化硅也可以用来控制二氧化钛的晶化从而得到有序的介孔TiO₂-SiO₂纳米复合材料。这些纳米复合材料是由二氧化钛纳米晶和多种玻璃态物质组成。但是,由于二氧化硅物种本身的不导电性限制了其在生物电化学中的应用。尽管碳组分也被引入介孔二氧化钛中,但是纳米晶二氧化钛的相对含量较低。^[129]碳是导体材料,具有电导性。介孔碳/二氧化钛纳米复合材料具有大比表面积,高孔隙率,有序孔结构,及窄孔径分布和很好的生物相容性,使其成为酶负载的优良载体。到目前为止还没有文章报道将介孔纳米晶二氧化钛/碳的复合材料用于氧化还原蛋白/电极体系来研究其直接电子传递速率的提高。

本文介绍了将含有纳米晶的二氧化钛和无定型碳双功能复合材料介孔二氧化钛/碳作为电极修饰材料,从而提高负载后蛋白的直接电化学性质。有序介孔纳米晶C/TiO₂复合材料的合成结合了最近报道合成介孔碳所用的“有机-有机”自

组装法^[33, 50]和合成介孔半导体氧化物的“酸碱对”法。^[17, 130](图3-1)

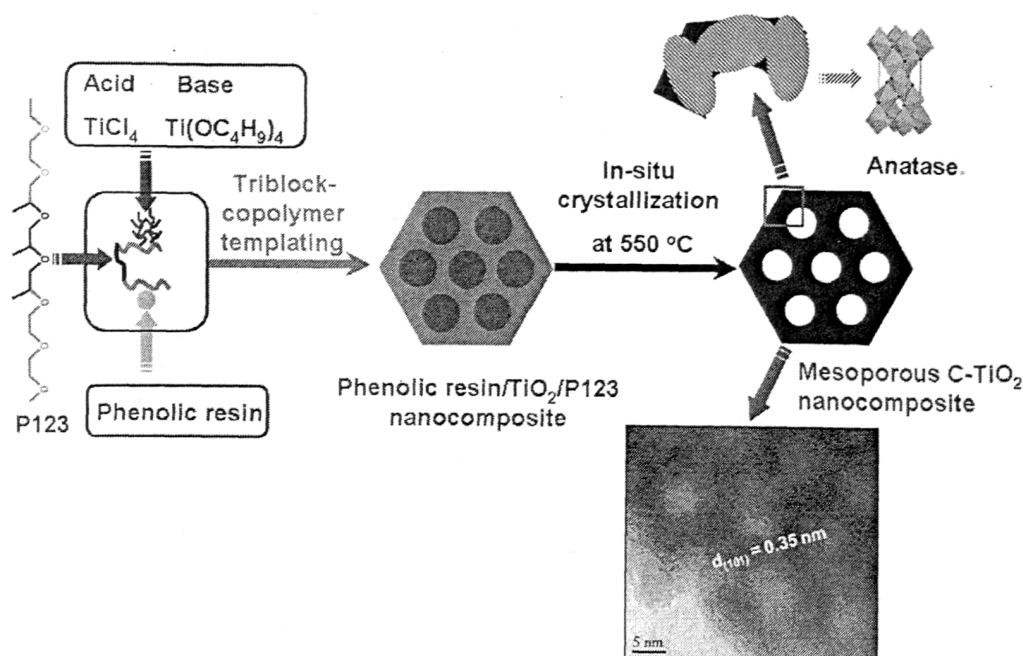


图3-1, 介孔C-TiO₂纳米复合材料合成过程示意图。

水溶性和醇溶性的甲阶酚醛树脂作为碳源。强酸性的四氯化钛和碱对应体钛酸正丁酯作为两种不同的无机钛源进行“酸性”自调节的溶胶—凝胶过程，这有利于表面活性剂模板的组装及无机物种的成胶。三嵌段共聚物P123为模板，不同物种自组装形成一杂化网络结构。整个合成过程简单并容易控制。介孔C-TiO₂复合材料具有高度有序的二维六方介观结构和高纳米晶TiO₂含量（87 wt%），纳米晶高分散在整个无机骨架中。将该材料修饰在电极上并负载具有氧化还原性的活性铁蛋白。负载的氧化还原蛋白对还原双氧水具有很高的电催化活性。该复合材料在生物传感器，染料敏化太阳能电池和光催化等方面具有潜在的应用前景。

3.2 实验部分

3.2.1 介孔 C-TiO₂ 纳米复合材料的合成 (MCTs)

将 0.7 g (3.7 mmol) TiCl₄, 2.1 g (6.3 mmol) Ti(OC₄H₉)₄ 和 1.0 g (20 wt%) 甲阶酚醛树脂乙醇溶液（甲阶酚醛树脂根据文献报道合成，^[33, 50, 131]其中 1.0 g 树脂中含 0.12 g 苯酚，0.22 g 甲醛）加入含 1.0 g P123, 20 g 乙醇的透明溶液中，搅

拌 1—2 h, 得到一橙红色透明溶液. 将该溶液转移至培养皿中, 室温挥发 1—2 d, 再经 100 °C 热聚 24 h. 将刮下的橙色薄膜经 350 °C 焙烧 5 h 除表面活性剂, 再经 550 °C, 650 °C 各晶化 60 min 得到产品 MCT-87(87 为二氧化钛的百分含量). 350 °C 以下升温速率为 1 °C/min, 550 °C 以上为 5 °C/min. 碳, 二氧化钛含量可通过加入 TiCl₄, Ti(OC₄H₉)₄ 和甲阶酚醛树脂的量来调节。

3.2.2 蛋白负载

将直径为 3 mm 的玻碳电极分别在 1.0, 0.30, 和 0.005 μm 的氧化铝泥浆中抛光, 用清水洗去残渣. 电极分别在 1: 1 的硝酸, 丙酮和超纯水中超声洗涤, 室温晾干. 将 5.0 mg MC-87 和 20 μL 室温离子液体 (IL, [BMIM]·PF₆), 在玛瑙碾钵中混合均匀, 研磨 20 min 左右. 在抛光后的玻碳电极在上述混合物上打磨, 使其能均匀覆盖, 室温干燥 6 h. 将 10 μL 15 mg/mL Hb 溶液 (磷酸缓冲液. PH=7) 滴到 MCT-IL 修饰后的电极上。

3.2.3 电化学测试

循环伏安测试采用 CHI660B 电化学工作站, 三电极体系, Hb/MCT-IL 修饰电极, 铂电极和饱和甘汞电极 (SCE) 分别作为工作电极, 辅助电极和参比电极. 铂碳电极直径 3 mm, 分别在 1.0, 0.30, 和 0.005 μm 的氧化铝泥浆中抛光, 用清水洗去残渣. 电极分别在 1: 1 的硝酸, 丙酮和超纯水中超声洗涤, 室温晾干. 电化学测试在室温, 10 mL 0.1 M PBS (pH = 7.0) 电化学池中完成. 所有溶液测试前都经高纯氮鼓泡 15 min 以上, 测试过程中以高纯氮作为气氛。

3.2.4 表征方法见第二章 2.3.5

3.3 结果与讨论

介孔碳钛纳米复合材料 MCT-87 经 550 °C 晶化处理后, 从小角 XRD (X-ray diffraction) 图谱中 (图 3-2) 可以看出两个明显的衍射峰, 分别对应于 10 和 20 面, 该材料具有高度有序的二维六方结构. 从 10 峰的 2θ 值得到 a_0 值为 11.5 nm. 晶化处理前样品的单胞大小 a_0 值为 11.5 nm, 结果表明该材料具有相当高的热稳

定性，结构收缩率约为 2.5%。从广角 XRD 图谱中可以看到在 2θ 为 25, 38, 48, 和 55°处四个明显的衍射峰，分别对应锐钛矿的 101, 004, 200 和 211 晶面 (JCPDS: 21-1272) (图 3-2 inset)。根据布拉格方程，从广角 XRD 的 2θ 值粗略计算锐钛矿的晶粒大小为 8.8 nm。从广角较宽的衍射峰可知锐钛矿都以纳米晶的形式存在。而 as-made 样品的广角没有任何峰出现，即为酚醛树脂和无定型的二氧化钛组成。以上结果表明在 550 °C 热处理中，无定型二氧化钛晶化形成纳米晶，而且在该过程中介观结构未被破坏。

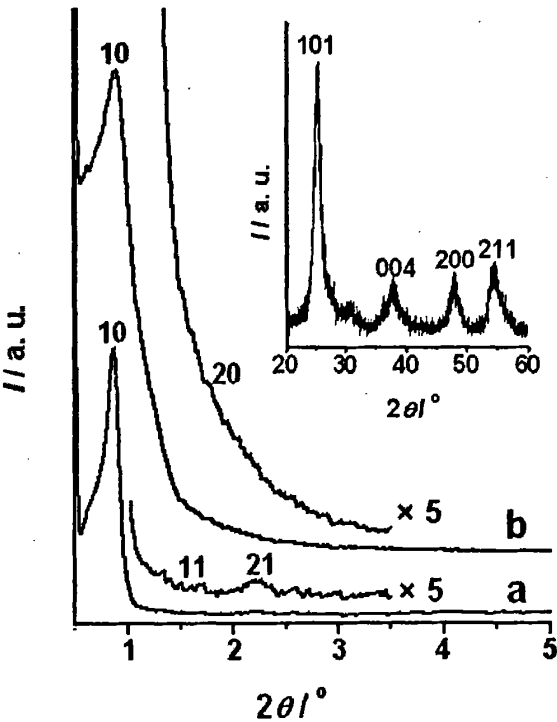


图 3-2, 介孔 C-TiO₂ 复合材料 MCT-87 的小角 XRD 图: (a) as-made 和 (b) 550 °C 氮气保护焙烧后样品。内插图 MCT-87 广角图。

从样品MCT-87的TEM (transmission electron microscopy) 图可以看出有序的二维六方直通孔道(图 3-3), 进一步表明该材料具有有序的介观结构。从TEM图得到样品的单胞大小为11.3 nm, 与小角XRD的结果一致。从红色箭头可以看到墙壁中有大量的纳米粒子。从HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy)可以看出材料的骨架结构有大量的锐钛矿纳米晶和少量的无定型碳

构成。锐钛矿的纳米晶大小约为 $6.5 \times 9.5 \text{ (nm}^2\text{)}$ ，并且可以看到纳米晶通过无定型的碳很好地粘连在一起。在大片区域内可以看到晶面间距为 0.35 nm 的锐钛矿纳米晶，对应于101面。同时也可以找到晶面间距为 0.24 nm 的004面。表明该介孔碳钛复合材料中大量的锐钛矿纳米晶通过无定型的碳固定在一起。

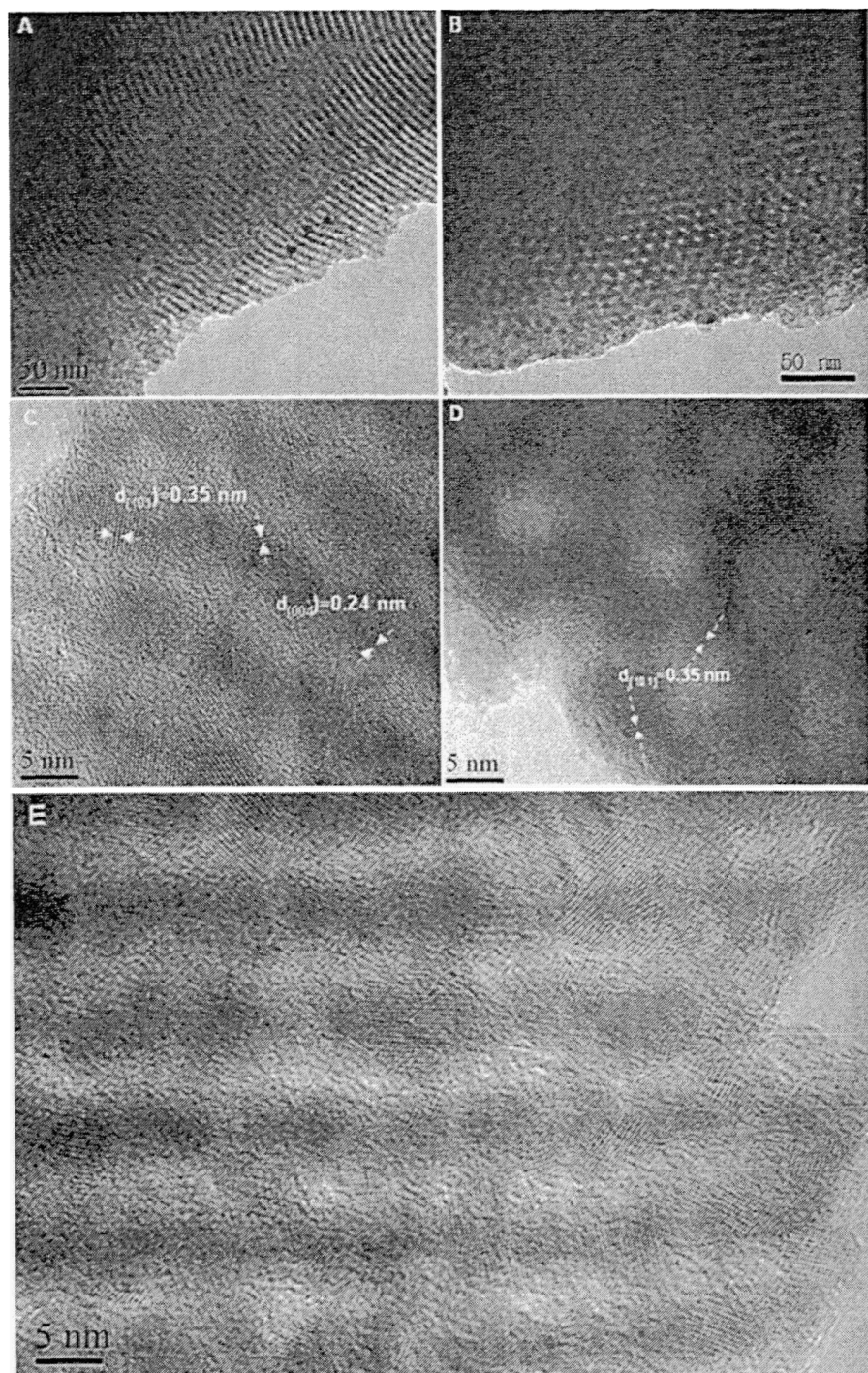


图 3-3, 550 °C 氮气保护焙烧后介孔 C-TiO₂ 复合材料 MCT-87 的 TEM 图, (A) [110], (B) [100] 面。(A), (B) 图中红色箭头指示 TiO₂ 纳米粒子。(C), (D) 和 (E) 图是 HR-TEM 图, 图中指示了

高结晶度锐钛矿晶格间距为0.35和 0.24 nm。

MCT-87显示了第IV类型N₂吸脱附等温线(图 3-4),在相对压力 p/p_0 为0.40–0.55处出现明显的滞后回环,表明为介孔,且对应较窄孔径分布。BET 表面积,孔容和孔径分别为207 m²/g, 0.15 cm³/g 和 3.2 nm。结合单胞大小 a_0 为11.5 nm,计算得到孔墙厚度约为8.3 nm,与广角XRD计算的锐钛矿纳米晶大小一致。进一步表明锐钛矿纳米晶能与无定型碳很好的复合在一起组成了材料的墙壁。

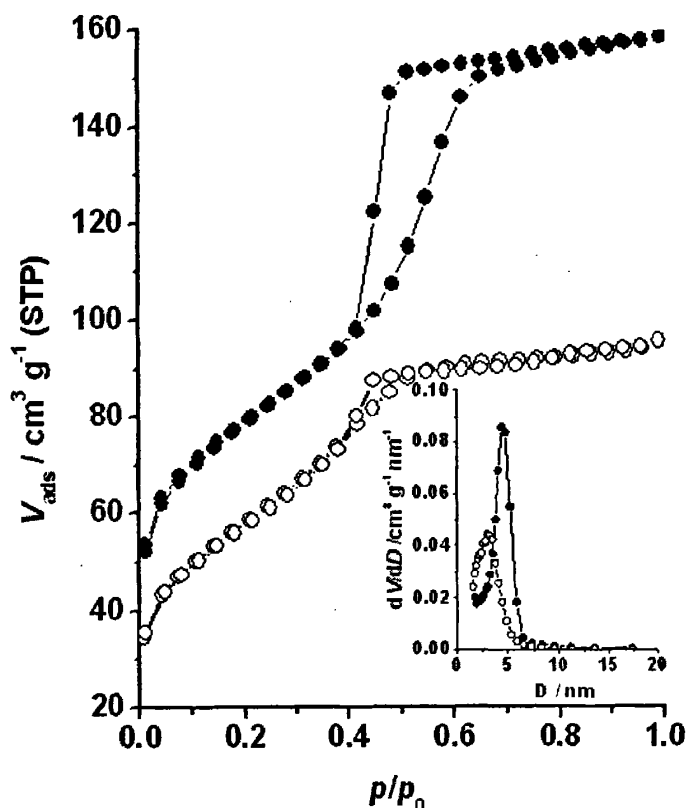


图 3-4, 介孔C-TiO₂复合材料MCT-87和MCT-82的氮气吸脱附等文线和孔径分布图(内插图)。

经550 °C 氮气保护下晶化处理后的介孔C-TiO₂复合材料MCT-87的拉曼图谱(图 3-5), 在1582 (G band)和1326 cm⁻¹ (D band)处的两个振动峰分别对应于石墨化及 sp^2 杂化的碳。通过计算可得两个峰的 I_D/I_G 比值为0.97, 从峰强度的比值可以看出碳的石墨化程度, 复合材料中 I_D/I_G 比值比经900 °C焙烧后介孔碳FDU-15 (1.1) 还小。^[131]结果表明由于二氧化钛的存在, 复合材料中的碳物种

的石磨化程度比较高。因为单纯酚醛树脂的拉曼图为两个以上拉曼振动峰，^[132]这进一步说明经550 °C氮气保护焙烧后复合材料中为碳组分而不是树脂聚合物。

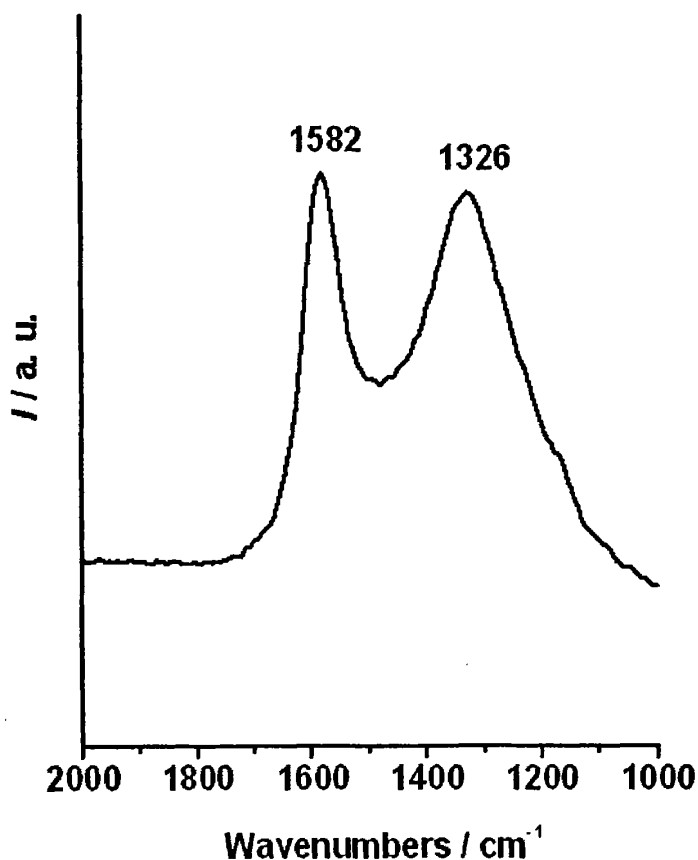


图 3-5, 介孔C-TiO₂复合材料MCT-87中碳组分的Raman图谱

MCT-87 as-made样品氮气气氛下的TG图(图3-6)。在250 °C 前的失重峰来在于物理吸附水以及溶剂的脱除。在315和403 °C的两个吸热峰分别是P123的分解和酚醛树脂、二氧化钛的热解。纯介孔酚醛树脂的TG/DTA (differential thermal analysis)曲线与该介孔复合材料类似, 在220–310和310–450 °C 有27%和29%的失重, 分别对应于三嵌段共聚物的分解和酚醛树脂骨架的交联。^[50]结合XRD, TEM 和 Raman 结果进一步表明由酚醛树脂和二氧化钛构成的“软骨架”在450 °C以上就转变为“钢硬”的碳和二氧化钛纳米晶骨架。有趣的是酚醛树脂和二氧化钛的热解缩聚同时在300 和 500 °C之间进行, 这表明墙壁中碳物种和二氧化

钛的相分离与二氧化钛的原位晶化同时进行。当温度增加, 没有看到失重, 说明交联已经完成。MCT-87 550 °C 晶化处理后空气气氛中的 TG 图(图 3-6)在 300 和 500 °C 之间失重 13 wt%, 主要来自于碳物种的燃烧, 说明该介孔复合材料中碳和二氧化钛纳米晶各占了 13 wt% 和 87 wt%。

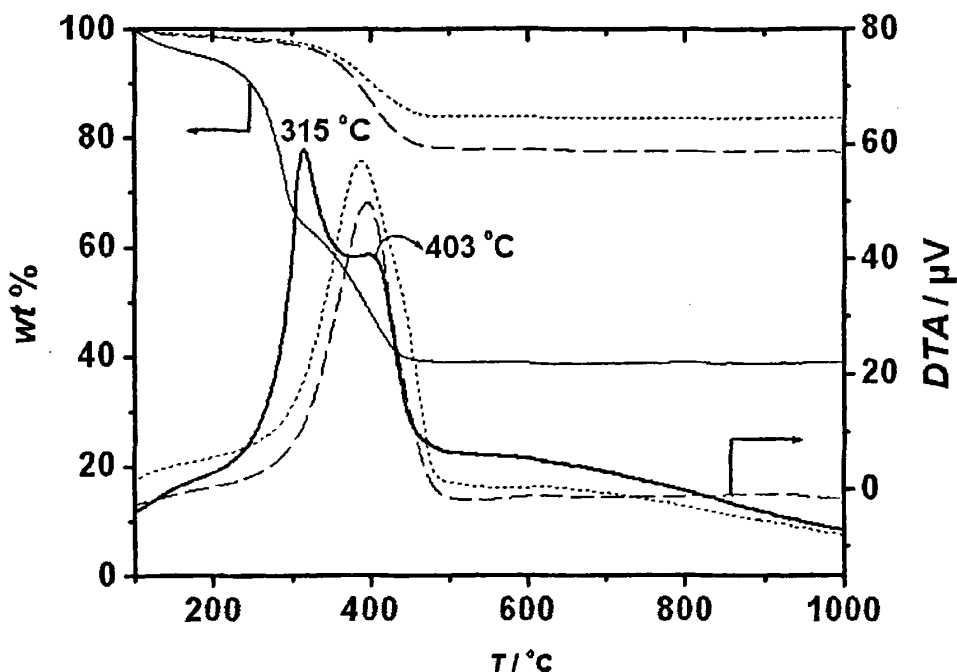


图 3-6, as-made MCT-87 (solid line)样品在氮气保护下从 100 升温至 1000 °C 时 TG/DTA 曲线。介孔 C-TiO₂ 复合材料 MCT-87 (dot line), MCT-82 (dash line)在空气气氛中处理的 TG/DTA 曲线。升温速率均为 10 °C/min, 碳和二氧化钛的质量分数从 TG 图得到。

二氧化钛纳米晶的含量可以通过调节钛和碳源的量来实现。增大树脂的量可以得到二氧化钛含量为 82% 的样品 MCT-82。550 °C 氮气气氛晶化后的 MCT-82 样品的 XRD, N₂ sorption isotherms 和 TG/DTA 图见图 3-4, 3-7 和 3-6。和 MCT-87 一致, MCT-82 也具有有序的二维六方介孔结构, 孔墙由锐钛矿纳米晶和无定型的碳组成。但是, MCT-82 具有更高的比表面积 (274 m²/g) 和孔容大小 (0.25 cm³/g)。这主要是由多余的无定型碳贡献的。

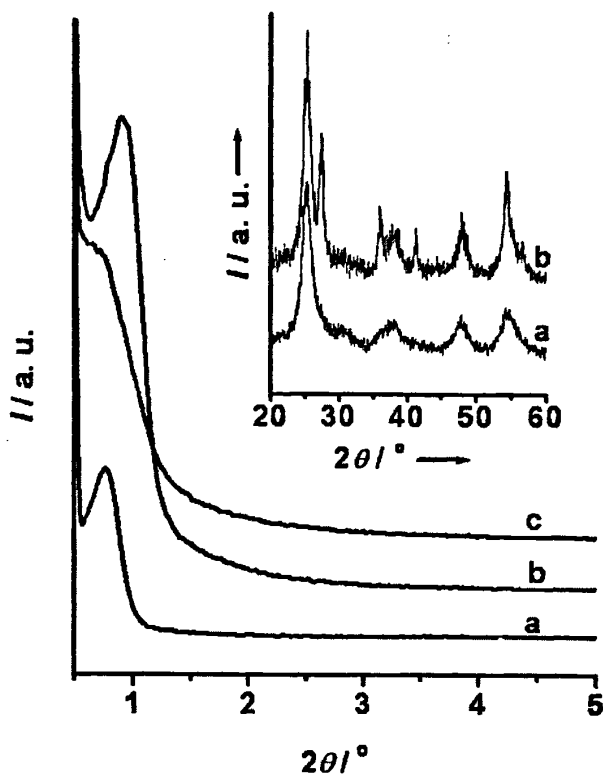


图 3-7, 介孔 C-TiO₂ 复合材料 MCT-82 小角 XRD 图 : (a) as-made; (b) 550 °C 和 (c) 650 °C 氮气保护焙烧样品。Inset 图为 MCT-82 (a) 550 和 (b) 650 °C 时的广角 XRD 图。

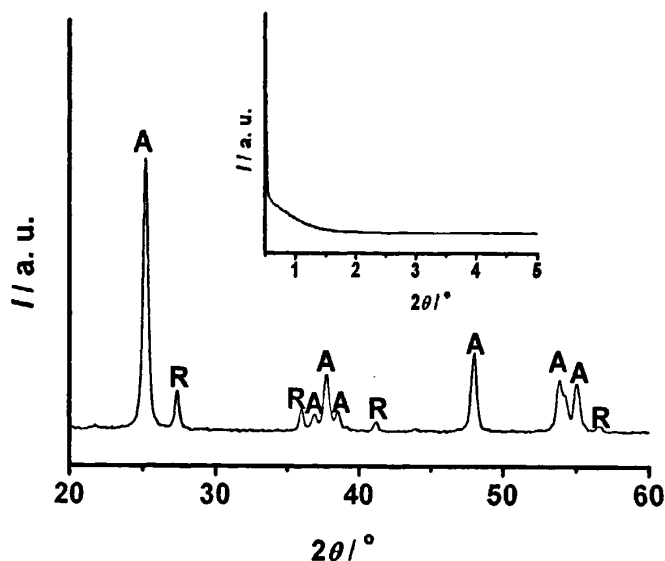


图 3-8, 采用酸碱对 TiCl₄ 和 Ti(OC₄H₉)₄ 为钛源, P123 为 SDA, 550 °C 氮气保护下焙烧处理的纯介孔 TiO₂ 广角 XRD 图, Inset 图为其小角 XRD 图。

合成有序介孔碳钛纳米复合材料的关键在于以下几点：首先是碳源选择甲阶酚醛树脂，树脂中丰富的羟基能与三嵌段共聚物的醚氧键形成氢键，进而在胶束周围交联形成稳定的三维网络结构。^[33, 50]其次是钛源的选择，“酸碱对”方法已被证实是合成有序介孔金属氧化物普适性的方法，TiCl₄ 和 Ti(OC₄H₉)₄作为钛源成功地合成了有序介孔二氧化钛。^[17, 130]室温下，随着溶剂挥发，有机和无机物种在由三嵌段共聚物堆积的胶束周围形成介观杂化物。由于“酸碱对”钛源的酸性自调节能力，钛源在树脂周围进行水解交联，同时树脂的络合能力有效地抑制了因空气湿度引起的二氧化钛快速水解生成沉淀。介孔过渡金属氧化物，如TiO₂、Al₂O₃、和 ZrO₂中，对空气的湿度和老化时间比较敏感。^[133-135]多元共组装已经成功合成了有序介孔碳硅复合材料。^[136-138]高结晶度的二氧化钛并保持有序的介观结构，归功于粘连剂的作用，例如碳。当没有碳物种存在时，经550 °C 焙烧后介孔结构被破坏，而且从广角中看出是金红石和锐钛矿的混晶（图3-8）。当碳含量低时介孔结构也不能保持。这说明在没有“粘连剂”时，介观结构在晶化处理后就会坍塌。另一个关键因素就是焙烧温度的选择。一般来讲，温度高可以提高氧化物的结晶度，但是在650 °C 焙烧后二氧化钛开始从锐钛矿向金红石转变（图3-7 inset），同时介孔结构破坏（图3-7）。说明当晶粒过大时碳不能将其“粘连”，从而导致结构的坍塌。从TG 图可以看到骨架交联在500 °C时已经停止，所以选择 550 °C为晶化温度。采用三步法热处理焙烧得到介孔碳纳米晶二氧化钛复合材料。组装完后先在100 °C下处理得到热聚型树脂。在这个阶段，树脂聚合物骨架被固化稳定。然后采用Sanchez等人合成高热稳定性二氧化钛薄膜材料时提出的“延迟快速晶化”方法。^[139, 140]先在350 °C下保持较长时间，主要是为了使二氧化钛完全缩聚，使二氧化钛物种稳定存在。同时，三嵌段共聚物分解，介孔孔道被打开。最后一步是快速升温达到所需温度，并保持较短时间。在快速晶化时，无定型二氧化钛向锐钛矿转变，聚合物骨架向碳转变。由于碳“胶水”的存在，二氧化钛的晶化在骨架中发生。晶化的二氧化钛分散在具有导电性的碳墙壁中。所以，能成功合成具有高度有序介观结构的纳米晶/碳复合体。TG 曲线表明骨架交联在500 °C结束。因此，选择550 °C作为结晶温度。从MCT-82的广角XRD看出，更高的温度（650 °C）会导致纳米晶的聚集以及二氧化钛从锐钛矿向金红石转变（图3-7 inset）。同时，小角XRD图表明，介观结构被破坏（图

3-7c)。碳“胶水”不能粘连住过大的TiO₂纳米晶从而导致介孔结构的坍塌。

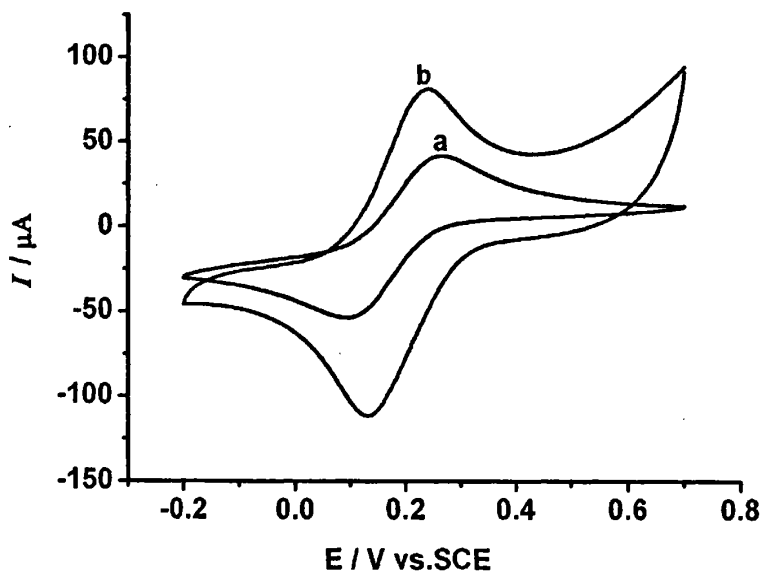


图 3-9, (a) 裸电极, (b) MCT-87修饰后的GC电极在5 mM K₃Fe(CN)₆/0.1 M KCl溶液中, 扫速为100 mV/s时的循环伏安曲线。

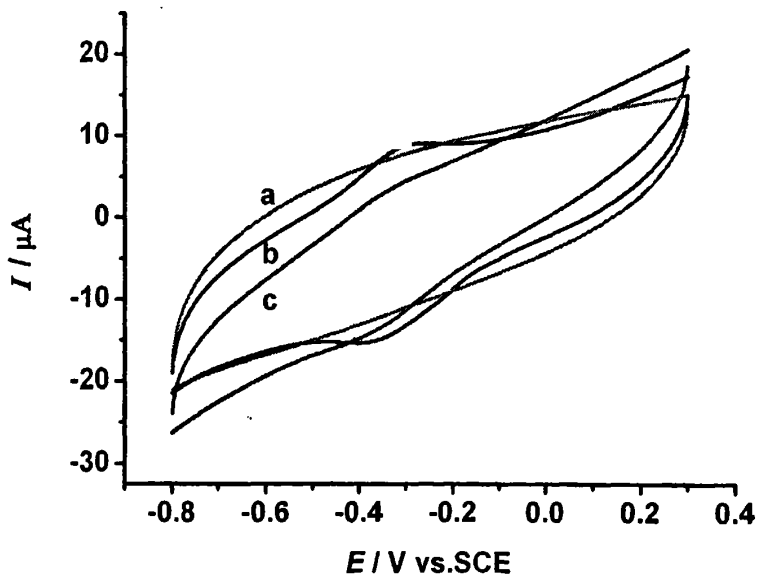


图 3-10, 在0.1 M PBS (pH 7.0)缓冲溶液中(a) MCT-87-IL, (b) Hb负载的MCT-87-IL和(c) Hb负载的IL修饰GC电极循环伏安曲线图。图中扫速为600 mV/s。

研究了介孔碳钛纳米复合材料在生物电化学上的应用。用室温离子液体(IL, [BMIM]·PF₆)和介孔碳钛复合材料MCT修饰玻碳电极。使用离子液体是由于其区别与其他液体的独特性质,例如优良的导电性、溶解性和粘性,可以作为负载蛋白的绑定剂。^[140]在5 mM K₃Fe(CN)₆/0.1 M KCl 溶液中,亚铁氰化物阴阳两电极间的电位差为108 mV, 远低于GC裸电极(161 mV, 图4.9)。该结果表明经MCT修饰后的电极提高了电子传递速率,可能与MCT复合材料高比表面积,均一的开放性孔道,良好的导电性及锐钛矿存在产生的大量缺陷位有关。

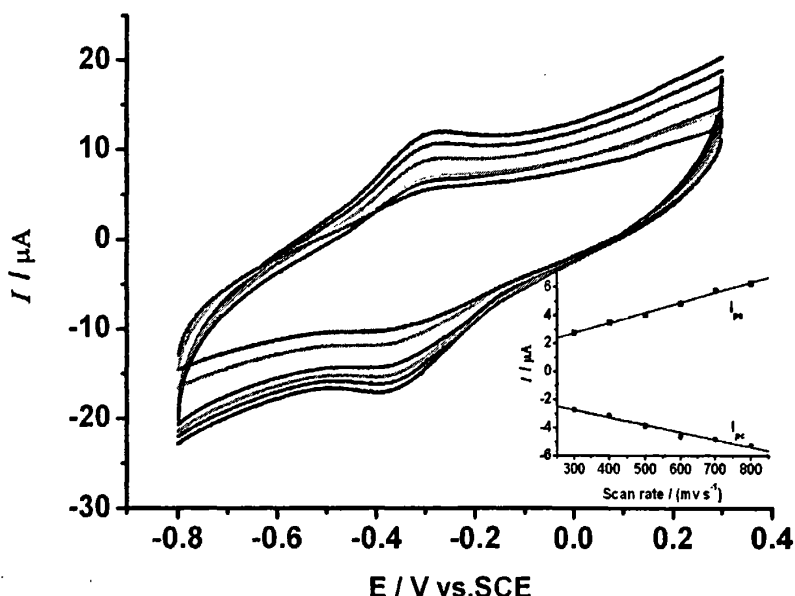


图 3-11, 在0.1 M 磷酸缓冲溶液PBS (pH 7.0)缓冲溶液中扫速对Hb负载MCT-IL修饰电极的影响。扫速从内到外分别为: 300, 400, 500, 600, 700, 和 800 mV/s。内插图为电流vs. 扫速。

经MCT-87修饰后的电极,吸附了含有铁活性位的蛋白后,得到通过Hb/MCT-87-IL修饰电极,图3-10比较了不同修饰电极即MCT-87-IL, Hb/IL和Hb/MCT-87-IL修饰电极在0.1 M pH 7.0磷酸钠缓冲溶液中,扫数为600 mV/s 时的循环伏安图(CVs),可以看出MCT-IL 和 Hb/IL 修饰电极没有明显的氧化还原峰出现,只有Hb/MCT-87-IL 修饰电极出现了较好对称性,准可逆过程的氧化还原电位峰,两峰之间的电位差为-0.336 V (versus SCE),对应于吸附蛋白的

氧化/还原电位。以上现象表明以下几点：(i) 电化学活性来源于氧化还原蛋白而非其他物质；(ii) MCT-87 为负载蛋白提供了良好的微环境，导致了界面电子间的传递。在不同扫数300到800 mV s^{-1} 下，负载蛋白后的MCT-87修饰电极的氧化还原峰电位呈线性增加（图3-11），说明这是表面控制过程。从 ΔE_p ($7.79 \pm 0.15 \text{ s}^{-1}$) 计算出电子传递速率常数 k_s 比Hb负载在二维六方孔道的氧化硅($0.92 \pm 0.18 \text{ s}^{-1}$)^[141] 或者碳纳米管上都要大 (0.062 s^{-1})^[142]。以上结果表明经MCT-IL 修饰后能有效加快电极和活性蛋白之间的电子传递。从氧化峰的大小可以计算出Hb蛋白的平均负载量为 $2.33 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ，远大于电极的单层负载量。负载量的提高归功于介孔碳钛复合材料的高比表面积 ($207 \text{ m}^2/\text{g}$)，离子液体对吸附蛋白在载体上的绑定作用以及材料本身的电导性。对于介孔材料是如何提高蛋白和电极之间电子传递的真正原因还不是很清楚。已有人在文章中讨论了提高负载在介孔硅上的酶蛋白客体分子生物电化学活性的几个原因。^[143-145]所以，生物电催化性能的提高可能与蛋白和锐钛矿纳米晶之间的作用力以及载体提供的具有生物相容性的微环境和高比表面积有关。

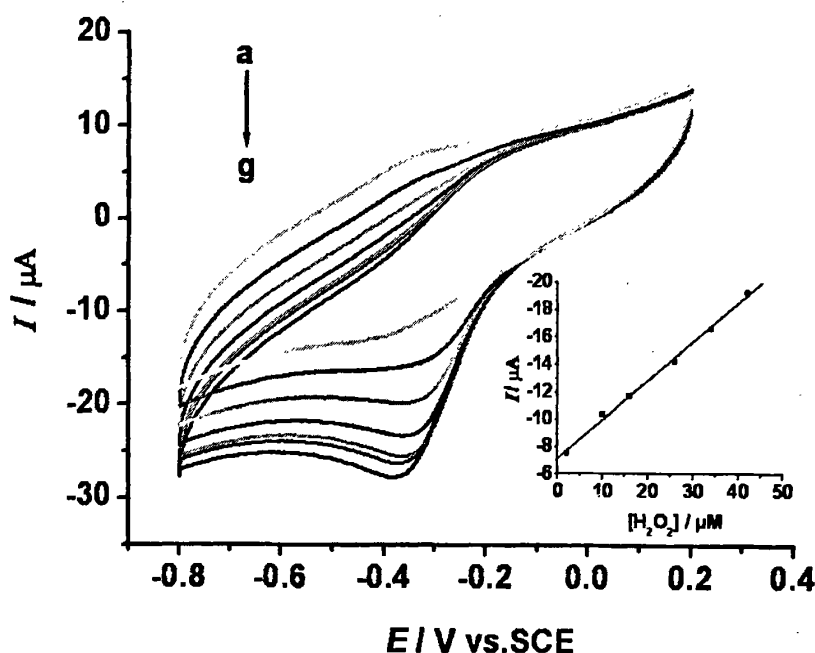


图 3-12, Hb/MCT-IL 修饰电极在没有(a)和浓度为(b) 2, (c) 10, (d) 18, (e) 26, (f) 34, 和(g) $42 \mu\text{mol/L H}_2\text{O}_2$ 的 0.1 M pH 7.0 PBS 溶液中的循环伏安曲线。扫速为 500 mV/s 。

本章进一步通过循环伏安法考察Hb蛋白在Hb/MTC-IL 修饰电极上对双氧水的电催化还原性(图3-12)。在pH 为7.0的PBS 缓冲溶液中不断的注入一定量的H₂O₂, 在CV曲线中可以明显看到典型的Hb电催化H₂O₂不断增加的还原峰电流和不断减小的氧化峰电流。当增加H₂O₂浓度从2.0到42 μM时, 氧化峰电流呈线性增加(图3-12 inset)。这些结果表明蛋白与TiO₂之间的静电作用对蛋白的绑定, 可以使Hb蛋白更多的活性位与TiO₂相互作用, 从而提高Hb蛋白对H₂O₂的电催化性能。本文合成的介孔碳钛纳米复合材料使蛋白与电极之间直接电子传递速率的增加, 加上蛋白显著的电催化活性, 有望用于制备新一代生物传感器和酶反应器。

3.4 本章小结

本章以酚醛树脂和“酸碱对” TiCl₄ 和Ti(OC₄H₇)₄分别为碳源和钛源, 通过三嵌段共聚物直接模板法合成了有序介孔C-TiO₂纳米复合材料。该材料通过无定型的碳物种将纳米晶锐钛矿很好的“粘连”在一起组成晶化墙壁。选择“酸碱对”使得合成方法简单而且二氧化钛含量可高达(87 wt%)。生物电化学测试表明材料能为蛋白提供具有生物相容性的微环境, 同时具有良好的生物电催化活性, 因此在生物电化学上具有潜在的应用前景。

第四章 表面活性剂混合体系合成介孔聚合物和介孔碳

4.1 引言

表面活性剂混合体系具有独特的聚集行为,比单一的表面活性剂具有更多的优点,例如,混合后可以改变表面活性剂的CMT和CMC值,调节与无机硅物种之间的作用,孔径大小,得到多级孔道结构,也会导致相变的发生等等。^[9, 146-149]

要得到有序介观结构,混合表面活性剂必须能相互匹配。在水热合成介孔氧化硅材料时,也常采用混合表面活性剂。Tian等人发现三嵌段共聚物和助表面活性剂聚氧乙烯混合体系可以更有效的控制有机无机物种之间的协同组装。

^[150]M41S系列介孔氧化硅和囊泡状有序介孔氧化硅也能通过阳离子-阴离子双表面活性剂体系合成。^[151]阳离子和碳氟表面活性剂混合体系,经高温水热处理合成水热稳定性高的介孔氧化硅基复合材料。^[152]Lee等人^[153]发现在酸性条件下,通过改变阳离子和非离子表面活性剂的比例可以调节二维六方介孔结构的孔墙厚度。混合表面活性剂还可以制备具有介观结构的纳米粒子。运用阳离子/非离子表面活性剂和无机硅物种不同作用机理,Imai等人合成了具有介观结构的氧化硅纳米粒子。^[154, 155]这主要是由于酸催化所得带负电的硅物种与阳离子表面活性剂通过静电作用有序组装和抑制颗粒生长的非离子两亲性物质与硅物种氢键作用达到平衡。Han和 Ying^[156]发现阳离子碳氟类表面活性剂

$\text{FC}_4(\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{I})$,虽然本身不能作为模板剂导向合成具有介孔结构的固体材料,但是在三嵌段共聚物模板体系中,上述模板剂的加入可以形成超细粒子。在其他一些合成实例中,混合表面活性剂会发生相分离,以下几个因素值得考虑,例如表面活性剂自身的自组装本性,其他表面活性剂对其胶束相的影响,分离的表面活性剂与硅物种间的静电作用和氢键作用间的竞争,离子性溶液或者是小分子阳离子表面活性剂的离子强度等。

超分子“有机-有机”自组装成功合成了介孔聚合物和介孔碳材料,有关这方面的介绍在前言部分已经详细论述了。在介孔聚合物和介孔碳材料的水热合成路线中,张富强等人采用三嵌段共聚物F127和P123混合模板体系,通过调节P123的百分含量控制合成了铁饼状FDU-15介孔材料。^[157]目前,混合表面活性剂基本都在水热合成中被运用,由于溶剂挥发诱导自组装法得到的材料基本为薄膜或是

单片材料, 因此, 很难用此方法得到其他形貌的固体材料。再者, 反相表面活性剂很少用于合成介孔氧化硅材料, 这主要与反相表面活性剂的相行为有关。最近, 赵课题组用含有大亲水链的反相表面活性剂合成了, 类似于金刚石结构的介孔碳材料 FDU-17。^[51] 目前还没有将商业化的反相表面活性剂引入介孔碳材料的合成。

本文以非离子表面活性剂 F127 和反相表面活性剂 25R4 为混合模板, 采用溶剂挥发诱导自组装技术合成介孔聚合物和介孔碳材料。通过调节反相表面活性剂的量, 研究其对介孔聚合物和介孔碳材料介观结构和宏观形貌的影响。

4.2 实验部分

4.2.1 介孔聚合物和介孔碳的合成

以甲阶酚醛树脂为高分子前驱体, 三嵌段共聚物 F127/25R4 为混合模板剂, 采用溶剂挥发诱导自组装技术制备介孔聚合物和介孔碳。合成三维体心立方结构 ($Im\bar{3}m$) 所需物料摩尔比值为苯酚: 甲醛: NaOH: F127: 25R4 = 1: 2: 0.1: 0.0033: 0.0014 - 0.0038; 合成二维六方结构所需物料摩尔比值为苯酚: 甲醛: NaOH: F127: 25R4 = 1: 2: 0.1: 0.0033: 0.010 - 0.091。例如, 将 0.16 g F127 和 0.019 或者 1.252 g 25R4 溶解在 4 - 16 g 乙醇溶液中, 加入 3.0 g 20 wt % 的树脂乙醇溶液, 搅拌 10 min 后将母液转移至培养皿中, 室温挥发 5 - 8 h。放置 100 °C 烘箱热聚 24 h, 刮下培养皿中透明膜状物, 放入管式炉中氮气保护 350, 600 或 900 °C 焙烧 4 h, 得到介孔聚合物或碳材料 F127/25R4-2.4 或者 F127/25R4-0.31 分别对应于三维体心立方结构 ($Im\bar{3}m$) 和二维六方结构 ($p6mm$)。样品名中的 2.4 和 0.31 代表 F127/25R4 复配体系中两者的摩尔比值。

4.2.2 表征方法见第二章 2.3.5

4.3 结果与讨论

在二氧化硅材料合成中, 常用表面活性剂混合体系来达到优化合成的目的; 例如, 可以降低单种表面活性剂的 CMC 浓度等, 这在前言中已经详细介绍。但是, 一般都是在水热条件下合成。这里, 我们采用溶剂挥发诱导自组装的合成方法, 考察了 F127/25R4 混合体系里亲疏水比值和反相表面活性剂 25R4 的量对介

孔聚合物和碳材料介观结构和宏观形貌的影响。

在复配体系中，我们固定树脂的量为 0.6 g，F127 的量为 0.16 g，调节 25R4 的量，从 0.052 增加到 2.5 g。F127 和 25R4 的摩尔比从 0.84 降低到 0.018。所有材料在 350 °C 氮气下焙烧除表面活性剂，600 °C 焙烧得到碳材料。利用 SAXS 来表征样品的介观结构，从图 4-1A SAXS 图可以看出随着 25R4 量的增加，F127/25R4 的摩尔比从 0.84 降到 0.31 时，材料的介观结构从高曲率向低曲率转变，即从 $Im\bar{3}m$ 向 $p6mm$ 转变。当 F127/25R4 为 0.84 时，得到样品的 SAXS 谱（图 4-1a）上有三个很强的散射峰， d 值比为 1: $1/\sqrt{2}$: $1/\sqrt{3}$ 的散射峰，表明样品具有有序的体心立方结构 ($Im\bar{3}m$)。在 F127/25R4 为 0.31 时，样品也有三个很强的散射峰（图 4-1b），三个 d 值比为 1: $1/\sqrt{3}$: $1/\sqrt{4}$ ，对应于 $p6mm$ 对称性。

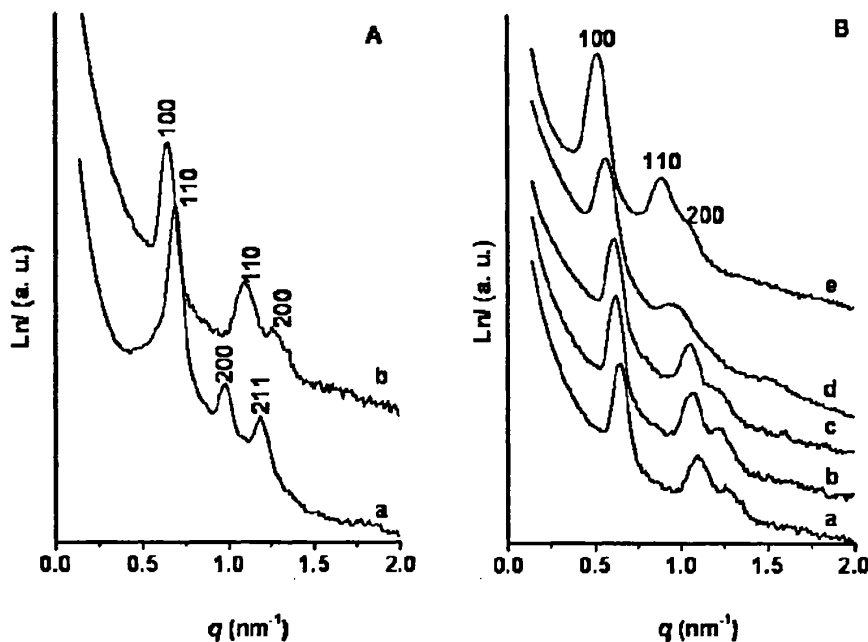


图 4-1, (A) F127-25R4-0.84 (a), F127-25R4-0.31 (b) 氮气保护 600 °C 焙烧样品的 SAXS 图; (B) 样品 F127-25R4-x, $x=0.31$ (a), 0.22 (b), 0.14 (c), 0.11 (d), 0.085 (e) 氮气保护 600 °C 焙烧样品。

以上 SAXS 结果说明，随着 25R4 含量的增加，在三嵌段共聚物 F127-25R4 混合体系中，25R4 能和 F127 形成混合胶束，25R4 的疏水基团插入到 F127 形成的胶束中导致亲疏水比值 Hydrophilic/Hydrophobic 和曲率的降低，发生相变。^[50]

^{158]}从图 4-1B SAXS 图可以看出随着 25R4 量的增加, F127/25R4 比值从 0.31 到 0.085, d 值依次增大, 因此 a_0 也增大(表 4-1)。表 4-1 列出了部分 F127/25R4 比例, 600 °C 氮气保护下焙烧样品的结构参数, 以上结果说明, 随着 25R4 的增加, 一方面 25R4 和 F127 形成混合胶束, 使得所得材料孔径有所增大, 另一方面 25R4 能桥连 F127 胶束, ^[158]从而使得孔墙厚度略微增加。

表 4-1, F127-25R4-x 复配体系所得介孔碳材料的结构参数

sample	a_0 (nm)	BET	Micropore		Pore	Pore	Micropore	Wall
		surface area (m ² /g)	surface (m ² /g)	area	size (nm)	volume (cm ³ /g)	volume (cm ³ /g)	thickness (nm)
0.84	12.7	581	506		3.1	0.36	0.17	--
0.31	11.3	777	699		2.5	0.47	0.25	8.8
0.22	11.7	702	610		2.9	0.45	0.22	8.8
0.14	11.9	788	658		3.6	0.52	0.26	8.3
0.085	14.2	810	665		4.7	0.55	0.26	9.5

注: F127-25R4-x 中 x 的值分别为 0.84, 0.31, 0.22, 0.14, 0.085。

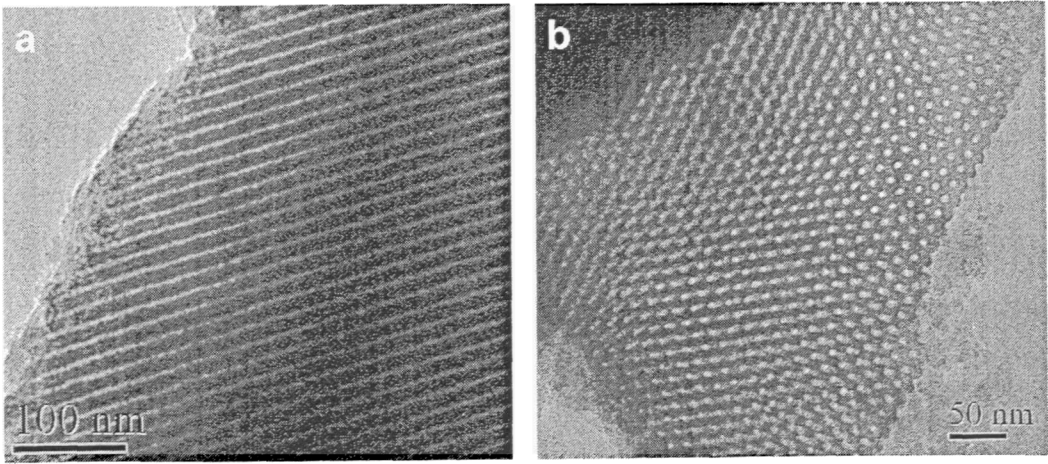


图 4-2, 氮气保护 600 °C 焙烧样品 F127-25R4-0.11 的 TEM 图, (a) [110], (b) [100]面。

图 4-2 为氮气保护下 600 °C 焙烧后 F127-25R4-0.11 的 TEM 图,从图中可以看出该材料经焙烧后具有有序二维六方孔道结构。说明表面活性剂混合体系为模板合成的介孔碳材料的介观结构具有很高的热稳定性。

图 4-3a, b, c 分别为样品 F127-25R4-0.018 焙烧前, 350, 600 °C 焙烧后的照片。从图中可以看出, 当 F127/25R4 的摩尔比为 0.018 时, 样品具有很大可塑性。图 4-3a 为 F127-25R4-0.018 as-made 样品做成的 M 形字样, 在氮气保护焙烧后除有一定程度的收缩外, 形状未发生变化。

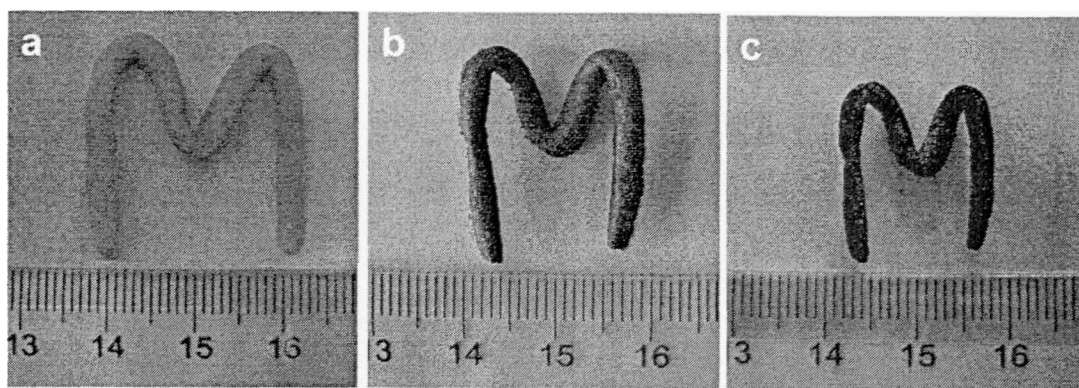


图 4-3, F127-25R4-0.018 as-made 样品的照片 (a) ; F127-25R4-0.018 氮气保护 350 °C 焙烧样品 (b) ; F127-25R4-0.018 氮气保护 600 °C 焙烧样品 (c) 。

图 4-4 为不同 25R4 添加量的样品 F127-25R4-x 的 SEM 图, x 分别为 0.84, 0.31, 0.11, 0.085, 0.035 和 0.018。从图中可以看出随着反相表面活性剂含量的增加, 样品的宏观形貌发生了变化。当 F127/25R4 比值较大时, 样品的形貌为瓦片状, 与普通的纯碳样品一样, 随着比值的减小在片状的碳上有很多小洞。从图 5.4c 看出瓦片状的碳开始卷曲, 且能看到少量的小洞。随着 F127/25R4 比值的减小, 即 25R4 量增大, 从图 4-4 d, e, 和 f 可以看出, 样品由卷曲的片状组成。以上结果说明 25R4 影响产品介观结构的同时, 也对其宏观形貌产生影响。这主要与反相表面活性剂的相行为以及本身的亲疏水性有关, 当反相表面活性剂量到达 25R4 形成胶束的浓度时, 与 F127 胶束分离出来, 达到两相分。离疏水物质所占的比例增加, 造成了介孔聚合物/表面活性剂复合体系可塑性增加。

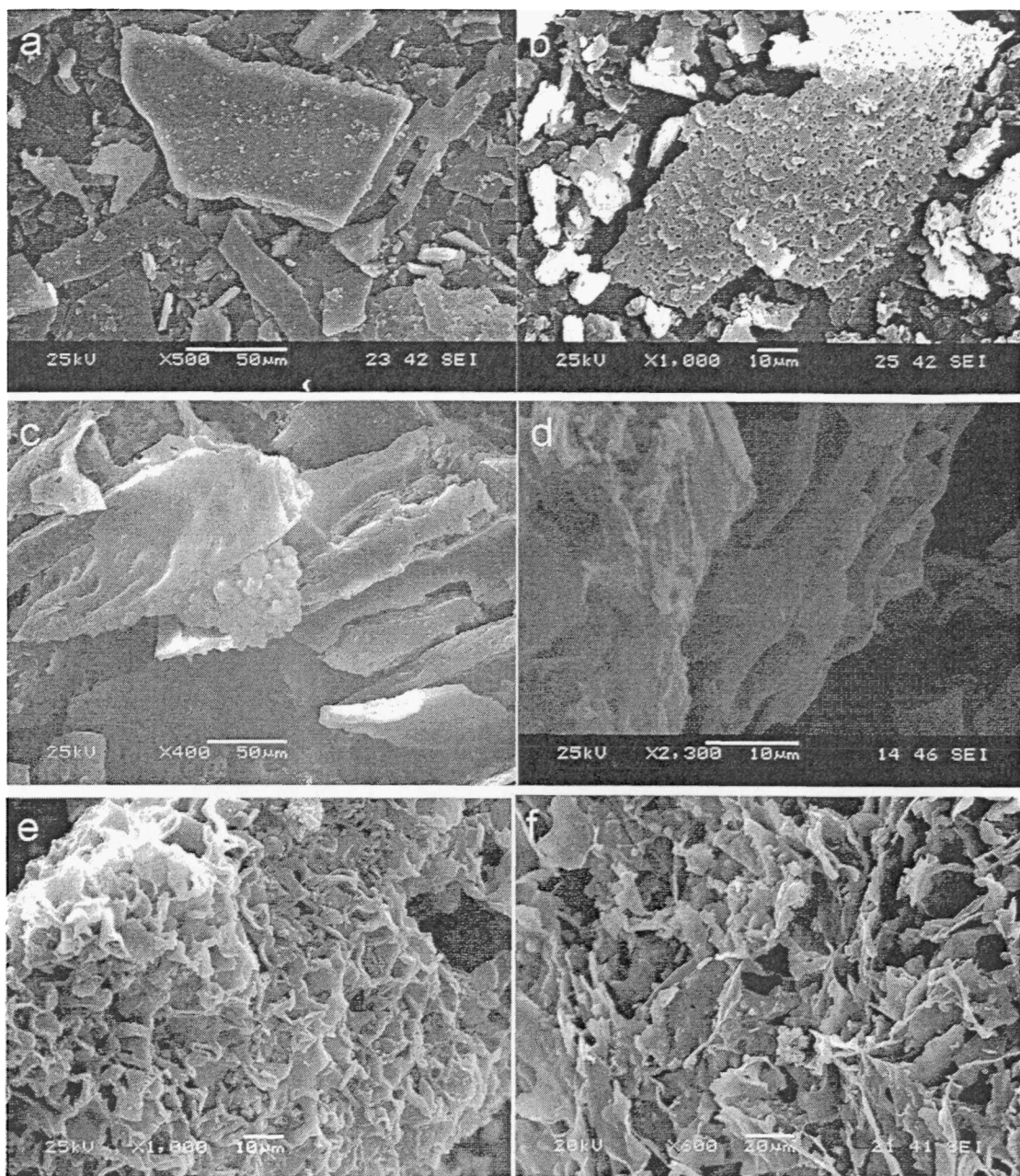


图 4-3, 氮气保护 600 °C 焙烧样品 F127-25R4-x, x 为 0.84 (a), 0.31 (b), 0.11 (c), 0.085 (d), 0.035 (e) 和 0.018 (f)。

4.4 本章小结

以 F127/25R4 为混合模板, 采用溶剂挥发诱导自组装技术合成的介孔聚合物和介孔碳材料, 随着反相表面活性剂 25R4 含量的增加, 由于 25R4 反相液晶相作用, 产生宏观形貌变化。而且由于体系中亲疏水比值的变化, 使得介孔聚合物

介观相从高曲率的三维体心立方 ($Im\bar{3}m$) 向二维六方 ($p6mm$) 转变。所得介孔碳材料和单一表面活性剂合成的纯介孔碳具有类似的孔结构参数。对于宏观形貌变化, 以及产生该形貌的具体原因还有待进一步研究。例如, 形貌是在挥发, 热聚还是焙烧过程中的哪一步形成。将其他三嵌段共聚物体系引入到溶剂挥发诱导自组装过程中, 研究其对介观和宏观结构的影响。

第五章 负载型Silicalite-1/介孔碳材料的合成

5.1 引言

沸石是一类具有交叉孔道结构的晶化固体材料,它具有分子筛效应和特殊的表面性质。沸石被广泛用做均相催化剂,吸附剂,去污剂和离子交换剂等。^[6, 159, 160]但是沸石类材料孔径较小(小于 2 nm),一定程度上限制了它们在含有大分子反应物和产物以及受扩散控制的催化反应中的应用。^[161]沸石的催化反应活性依赖与反应物和活性位的碰撞频率,以及物质的快速扩散。如果反应中底物或者产物分子太大就不能进入孔道,产物也不能及时扩散,这意味着反应缺乏足够的活性中心而受到抑制。^[161]也就是说,只有少量的沸石真正被用于催化反应中。常规沸石的分子扩散系数较小,所以人们经常减小沸石颗粒尺寸使其到达微米级或是纳米级以达到提高物质扩散的作用。^[162]实践证明该方法比较有效。但是对于尺寸较小的沸石粒子存在几个问题。直接将沸石粒子用于反应会产生高压降,^[163]而且很难回收和分离。^[164]除此之外,在干燥处理或是催化反应中容易发生团聚。

合适的载体例如金属,陶瓷泡沫,聚合物和碳材料被广泛用于沸石颗粒的载体材料。^[165-169]以上这些载体材料各有优缺点。例如,表面亲水性的聚合物和化学性质稳定的陶瓷广泛用做沸石粒子的载体材料。但是,聚合物在高温高压条件下的化学和机械稳定性低,限制了它们在工业中的应用。陶瓷比聚合物昂贵而且缺乏柔韧性。不同形貌的碳材料,例如,纤维,管,球,块体材料被广泛用于合成碳/沸石复合膜或是块体材料的载体,这与碳材料价廉,易修饰的表面有关。^[170-172]为了得到均匀分散的沸石/碳复合体,碳材料使用前要进行预处理,包括加热,在氧化性介质中酸处理或者镀上一层亲水物质。^[173-175]碳材料上的功能团可以看作是沸石的铆钉基团,提高碳和沸石间的粘合力。但这不是对所有的碳载体都适合。^[164]合成碳/沸石膜复合材料时,在水热反应前先将沸石晶种引入到碳载体上,因为碳载体表面惰性沸石不易成核生长。^[176-180]另一方面,纳米尺寸的

碳材料,例如黑珍珠,^[181, 182]碳纳米管,^[183, 184]碳气凝胶^[185-187]和 CaCO_3 纳米粒子^[188]等广泛用作沸石造孔剂,孔主要来自于可除去的硬模板或者就是所谓的可牺牲模板。^[189]总之,上面提到的所有方法目的在于增加沸石的有效活性位。不管采用哪种方法,简单可控的合成过程是人们所期望的。到目前为止,无论是负载型沸石材料,还是介孔修饰沸石的合成过程都比较难以控制,费时不适合大规模生产。

介孔碳材料由于其价廉,比表面积和孔容大等优点被认为是良好的催化剂载体,吸附剂,电极材料等。^[39]最近,赵东元课题组提出了“三元共组装”合成介孔碳/二氧化硅复合材料,该纳米复合材料具有类似“钢筋—混凝土”的骨架特征,作为“钢筋”的硅物种含量可以通过调节酚醛树脂和正硅酸乙酯的量来调变。^[136]本章节,介绍了将上述介孔碳/氧化硅纳米复合材料引入有机碱溶液中,原位晶化得到分散均匀的负载型 Silicalite-1/介孔碳材料。

5.2 实验部分

5.2.1 介孔碳/二氧化硅纳米复合材料

介孔碳/二氧化硅纳米复合材料的合成参照文献。^[136]具体为,1.6 g 三嵌段共聚物 F127 溶解在 8.0 g 乙醇和 1.0 g 0.2 M HCl 的溶液中。混合物在 40 °C 搅拌 1 h,然后将 2.08 g TEOS 和 5.0 g 20 wt% 的树脂乙醇溶液滴加上述混合物中,在相同温度下搅拌 2 h。将上述透明溶液转移至培养皿中,室温挥发乙醇 5–8 h。100 °C 热聚 24 h。产品从培养皿上刮下,并放于管式炉中氮气保护下低温除表面活性剂,900 °C 高温处理 2 h。

5.2.2 负载型 Silicalite-1/介孔碳材料

负载型 Silicalite-1/介孔碳材料 (Silicalite-1/mesoC) 是将介孔碳/氧化硅复合物在四丙基氢氧化铵存在下,原位晶化得到。具体步骤为,0.12 g 介孔碳/氧化硅复合物分散在 0.63 g 25 wt% 的 TPAOH 水溶液中,40 °C 搅拌 30 min 获得一均匀混合体,物料摩尔比为 0.72TPAOH: 1 SiO_2 : 24 H_2O 。然后将上述均匀混合物转移至聚四氟乙烯内衬的釜中进行水热晶化,晶化温度和时间分别为 160 °C 和 20 h。水热晶化完成后,产品用去离子水在 3000 r/min 的转速下离心洗涤 4 次以

上, 然后在 100 °C 干燥 3 h 以上, 即得到新鲜样 Silicalite-1/mesoC。

5.2.3 表征方法见第二章 2.3.5

5.3 结果与讨论

图 5-1(a)为瓦片状介孔碳/氧化硅纳米复合材料的 SEM 图。图 5-1 (b)–(d)为瓦片状介孔碳/氧化硅纳米复合材料 160 °C 晶化 20 h 后的 SEM 图。从图中可以看出大小为~1 μm 左右的沸石晶粒均匀分布在介孔碳的表面, 只有少量沸石晶粒与介孔碳分离。从图中可以看到棺材型的 Silicalite-1 晶粒。很明显晶粒是黏附在碳表面上的。图 5-2 为通过 3000 r/min 离心后得到 Silicalite-1 聚集体。除了它们团聚以外, Silicalite-1 的形貌与负载在碳上的一样。Silicalite-1 的合成一般经历两个关键步骤: 硅物种在表面活性剂作用下导向成核和晶核生长。从 SEM 结果可以看出, 瓦片状介孔碳为晶粒成核, 生长和沉积提供了外表面。

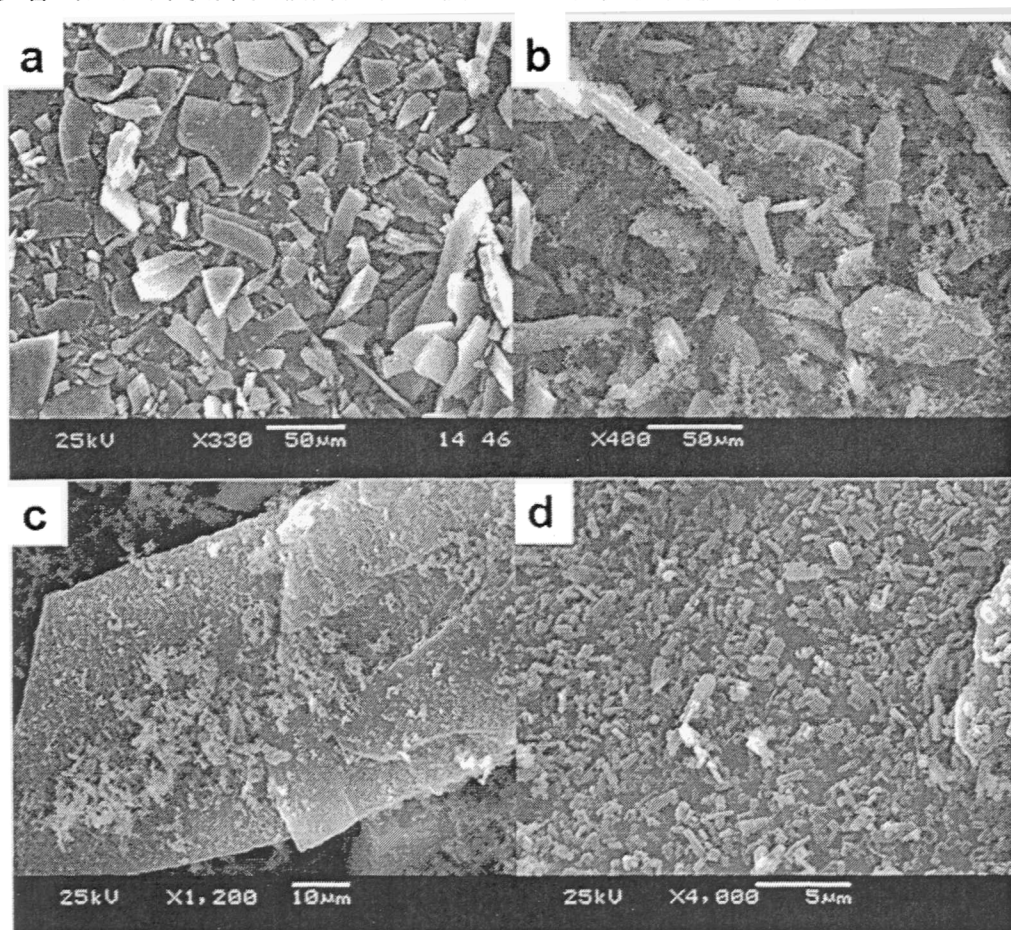


图 5-1, 介孔碳/二氧化硅复合材料(a)和 Silicalite-1/mesoC (b), (c), (d)不同放大倍数的 SEM 图

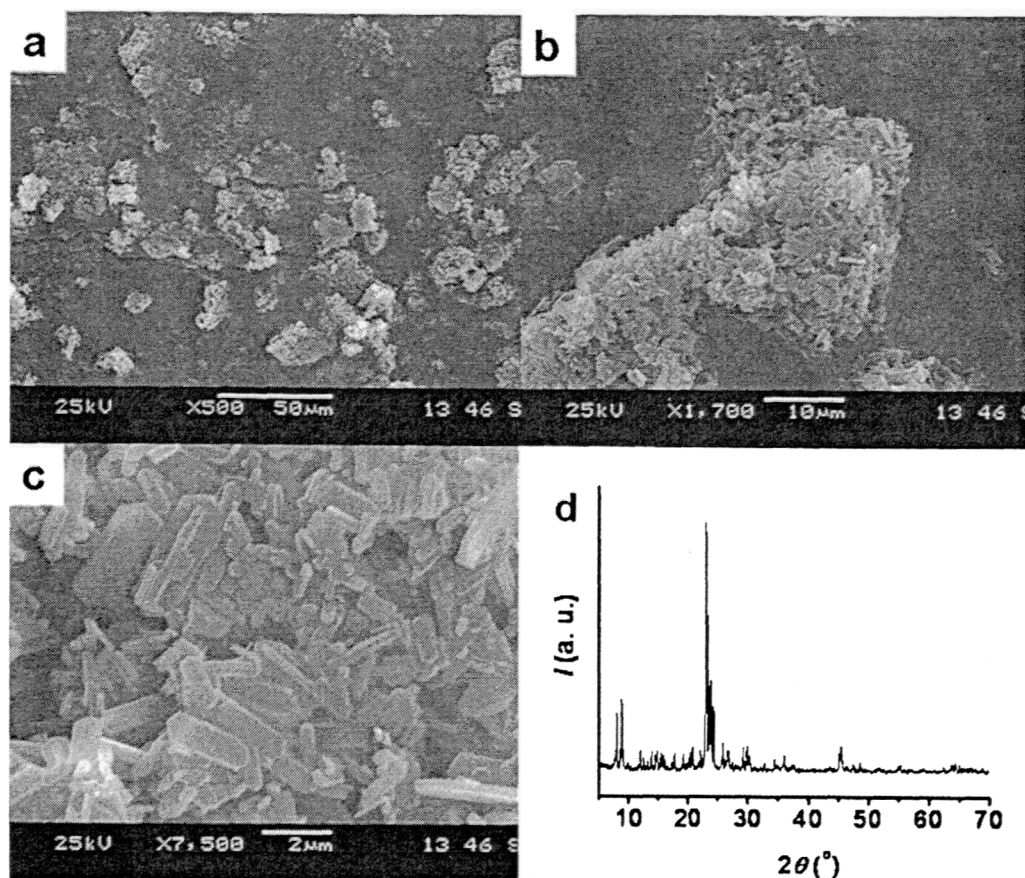


图 5-2, 160 °C 原位晶化 20 h 得到的 Silicalite-1 不同放大倍数的 SEM 图(a, b, 和 c)和广角 XRD 图(d)。

负载在介孔碳上的 C/Silicalite-1 广角 XRD 图显示了 MFI 型晶体结构的存在。^[190] 在较宽衍射峰 2θ 为 $15 - 35^\circ$ 之间为无定型的硅物种, 可能与较短的晶化时间有关(图 5-3b)。图 5.3a 为介孔碳/氧化硅中无定型氧化硅物种的弥散峰。图 5-2d 为通过离心分离后得到 Silicalite-1 的广角 XRD 图, 其强的衍射强度表明分离出来的 Silicalite-1 晶粒具有较高的结晶度, 这主要与晶粒的聚集以及平行于样品台晶面数的增加有关。这表面碳材料外表面没有足够的空间提供给 Silicalite-1 晶粒沉积。因此, 晶粒之间发生了团聚并从介孔碳上分离出来。

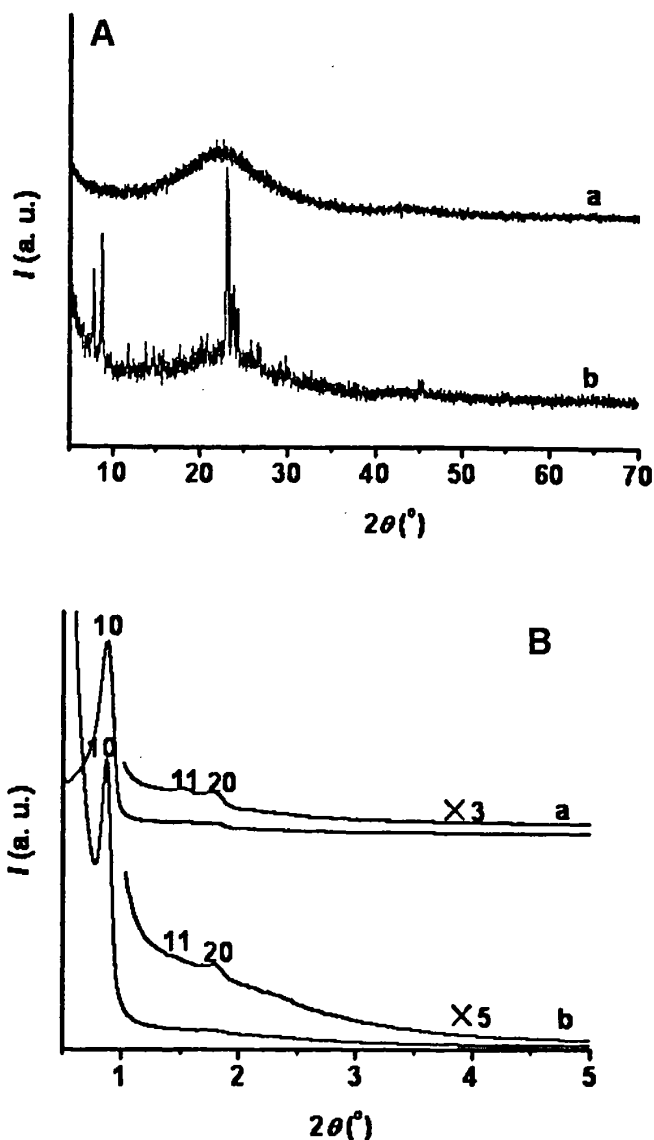


图 5-3, 900 °C 氮气保护焙烧后 (a) 介孔碳/氧化硅复合材料和 (b) 介孔碳硅 160 °C 原位晶化 20 h 以后的广角 (A) 和小角 XRD (B) 图。

从图 5-3b XRD 图中可以看出, 负载型 Silicalite-1/mesoC 载体碳具有有序的二维六方介孔结构, 图中强衍射峰分别代表了 10, 11, 和 20 面。根据 $a = 2d_{10}/\sqrt{3}$ 计算得到其单胞参数为 11.7 nm。图 5-3a 为介孔碳/二氧化硅纳米复合材料的小角 XRD 图, 其单胞参数与上述材料一致。以上结果表明介孔碳材料与聚合物载体相比, 其在碱性晶化条件下具有很高的物理和化学稳定性。在较高温度下和压力

下, 介孔碳载体的介观结构没有破坏。

图 5-4A 为介孔碳/二氧化硅和负载型 Silicalite-1/mesoC 的氮气吸脱附等温线, 等温线为第 IV 类型, 在相对压力 0.40 – 0.75 处有毛细凝聚现象, 说明其孔道为介孔类型。图 5-4B 孔径分布表明原位晶化前后都具有均一的孔径。Silicalite-1/mesoC 的比表面积, 总孔容, 孔径大小分别为 $1519 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1.41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 和 6.5 nm , 介孔碳/二氧化硅的比表面积, 总孔容, 孔径大小分别为 $451 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 和 5.3 nm , 前者比介孔碳/二氧化硅大很多。这主要是由于介孔碳/二氧化硅在强碱性溶液中原位晶化时, 硅物种从复合材料中溶解出来产生的孔道, 这与文献报道是一致的。^[136]另一方面, 其高的孔隙率使得该介孔碳载体对 Silicalite-1 晶粒具有很高的吸附能力。

负载型 Silicalite-1/mesoC 的 TG 图 (图 5-5) 表明在空气中将碳物种燃烧后剩余物质所占比重为 20 wt%, 即为沸石 Silicalite-1 的负载量。

将介孔碳/二氧化硅在碱性条件下原位晶化合成介孔碳负载型 Silicalite-1/mesoC 的关键因素为: 硅源, 介孔碳载体和有机模板剂 TPAOH。介孔碳/二氧化硅纳米复合材料中的二氧化硅为首选硅源。900 °C 氮气保护下焙烧处理后, 二氧化硅和碳物种发生“微相分离”, 四配位硅均匀分散在碳骨架中。因此, 与介孔二氧化硅像 SBA-15 等不同, 复合材料中的二氧化硅更容易从复合体中溶解出来。这里硅物种不仅提供了硅源, 而且与一般介孔碳相比在一定程度上增加了介孔碳载体的亲水性。所以, 溶解出来的硅物种在有机结构导向剂 TPA^+ 存在时, 在其周围成核生长。文献中报道了不管是碳纤维还是其他具有不同宏观形貌的碳载体都不能直接将沸石晶粒镀在表面, 主要是因为碳载体缺乏铆钉基团或者是缺乏其他强的吸附作用力。以树脂为碳源的介孔碳材料具有大量的含氧基团和因大孔隙率产生的强吸附能力。这都从一定程度上使得晶核更容易在其表面附着。同时, 有序的介孔孔道在动力学上增加了反应物种的传质速率, 使 Silicalite-1 更易成核生长。沸石结构导向剂 TPA^+ 阳离子因其适中的碳链大小被广泛用于沸石合成。而其强碱性有助于介孔碳/二氧化硅复合体种硅物中的溶解。

5.4 本章小结

在碱性条件下, 介孔碳/氧化硅纳米复合材料原位晶化得到负载型

Silicalite-1/mesoC 材料。硅物种在碱性条件下缓慢的释放有助于 Silicalite-1 在介孔碳表面均匀的成核生长。这种合成方法比传统合成负载型沸石复合材料具有操作简单, 可控等优点。沸石负载量可达到 20 wt%。采用上述方法, 调节硅物种和有机碱 TPAOH 的比值, 晶化时间, 或加入一些有机添加剂还可能得到形貌可控的沸石晶粒或者提高沸石的负载量。

总 结

介孔碳材料具有大而均一的孔道、高比表面积和丰富的骨架组成,在催化、分离、生物、电化学等方面有着巨大应用前景。人们投入了极大的精力研究介孔碳材料的合成方法和应用,对介孔碳材料的设计合成,特别是利用超分子堆积为模板,通过有机-有机自组装合成了不同结构和形貌的介孔碳材料,其潜在应用也不断被开发。

然而,在介孔碳材料结构和形貌控制及杂化碳材料研究中,还有很多值得探索的领域。本论文中,我们采用三嵌段共聚物为模板剂合成了多种杂化介孔碳材料,并研究其初步应用;利用三嵌段共聚物混合体系,研究了嵌段共聚物的亲疏水比值对介孔碳微观结构和宏观形貌的影响,合成出新型介孔材料。结论如下:

- 1) 利用直接三嵌段共聚物模板法首次合成具有连续开放骨架结构的、氟化有序介孔碳材料。所得碳材料具有高有序度二维六方结构和三维体心立方结构,高比表面积 ($693 - 998 \text{ m}^2/\text{g}$), 均一孔径 ($2.6 - 4.0 \text{ nm}$), 大孔容 ($0.43 - 0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$) 及C-F共价键。功能化介孔碳修饰的电极显示了比纯介孔碳FDU-15和裸电极更高的电子传递速率,进一步表明氟化介孔碳在电催化反应中具有潜在的应用价值。
- 2) 以酚醛树脂和“酸碱对” TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_7)_4$ 分别为碳源和钛源,通过三嵌段共聚物直接模板法合成了有序介孔C-TiO₂纳米复合材料,该复合材料具有高比表面积 ($207-274 \text{ m}^2/\text{g}$), 大孔容 ($0.15-0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$), 均一的孔径 ($3.2-4.3 \text{ nm}$)。无定型的碳物种将纳米晶锐钛矿很好的“粘连”在一起组成晶化墙壁。选择“酸碱对”使得合成方法简单而且二氧化钛含量可高达87 wt%。生物电化学测试表明材料能为蛋白提供具有生物相容性的微环境,同时负载后的蛋白具有良好的生物电催化活性,因此在生物电化学上具有潜在的应用前景。
- 3) 以F127/25R4为混合模板,采用溶剂挥发诱导自组装技术合成介孔聚合物和介孔碳材料,随着反相表面活性剂25R4含量的增加,由于相分离产生了宏观形貌的变化。而且体系亲疏水比值的变化,使得介孔聚合物介观相从高曲率的三维体心立方 ($Im\bar{3}m$) 向二维六方 ($p6mm$) 转变。所得介孔碳材料和单一表面活性剂合成的纯介孔碳具有类似的孔结构参数。
- 4) 负载型Silicalite-1/mesoC材料。硅物种在碱性条件下缓慢的释放有助于

Silicalite-1在介孔碳表面均匀的成核生长。这种合成方法比传统负载型沸石复合材料的合成具有操作简单,可控等有点。沸石负载量可达20 wt%。采用上述方法,调节硅物种和有机碱TPAOH的比值,晶化时间,或加入一些有机添加剂还可能得到形貌可控的沸石晶粒或者提高沸石的负载量。

致 谢

在论文即将完成之时，我深深地感到三年的研究生学习生活也将画上句号，这篇论文的完成得到了许多老师和同学的指导和帮助。首先，我要感谢我的导师万颖教授。无论在论文的选题，实验工作的开展还是论文撰写等方面都凝聚了她的心血。万老师虽然年轻，但是她身上所体现的一名出色的科研工作者所具备的严谨的治学态度，活跃的科学思维以及令人敬佩的工作作风，深深地激发了我对化学研究的热情。三年来，导师对我科研工作的悉心指导和严格要求让我明白了科学研究是一件神圣的事，对待任何数据都必须严格。她对我的谆谆教导，让我受益匪浅。导师的关心和鼓励是激励我不断进步的动力。

我要特别感谢李和兴教授对我科研和生活上自始至终的亲切关怀，他对科研的热情也不断激励着我。感谢陈颂英老师在专业知识和实验工作中的指导。我的科研工作也得到了李辉副教授，朱建，霍宇凝，曹锋雷老师的大力帮助，还要特别感谢黄金萍，张慧琦，赵卿飞，张斯勇及复旦大学谢颂海老师，张丽娟老师在表征方面给予的帮助和支持。感谢贾能勤老师、王志勇、闻艳丽两位同学在电化学测试上的帮助。在此特向他们表示感谢！

在这要还要特别感谢复旦大学赵东元院士，他对我工作和文章修改方面给予了大量的指导和帮助。在此，我谨向他致以最衷心的感谢！

感谢课题组的全体同学，他们给了我最无私的帮助，也为我营造了一个良好轻松的学习氛围。感谢卞振锋在实验和生活上无私的帮助，同时也感谢冯翠苗、张蝶青和师妹汪海燕、楚华琴、庄鑫、崔祥婷，和她们的共事让我度过了愉快的每一天。感谢实验室任洁、陆斌、林宏、柴委、刘俊、殷红、王少华、张怡、黄建林、殷洁炜、金轶、王金果等同学与他们友谊是我一生宝贵的财富。

感谢在百忙之中评阅，指导本文的评审专家和答辩委员会的专家老师们！

感谢我深爱着的父母和家人，他们对我的爱和无微不至的关怀是我工作和学习中永远的动力。

钱旭芳
上海师范大学

参考文献:

- [1] Whitesides, G. M.; Boncheva, M., Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America [J]* 2002, 99, 4769-4774.
- [2] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature [J]* 1992, 359, 710-712.
- [3] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C., The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan [J]* 1990, 63, 988-992.
- [4] Hamley, I. W., Nanotechnology with soft materials. *Angewandte Chemie-International Edition [J]* 2003, 42, 1692-1712.
- [5] Hyde, S. T., Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases. In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Holmberg, K. ed.; John Wiley & Sons: 2001; pp 299-332.
- [6] Corma, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews [J]* 1997, 97, 2373-2419.
- [7] Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S., Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. *Angewandte Chemie-International Edition [J]* 1999, 38, 56-77.
- [8] Davis, M. E., Ordered porous materials for emerging applications. *Nature [J]* 2002, 417, 813-821.
- [9] Wan, Y.; Zhao, D. Y., On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem. Rev. [J]* 2007, 107, 2821-2860.
- [10] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 1992, 114, 10834-10843.
- [11] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J., A neutral templating route to mesoporous molecular-sieves. *Science [J]* 1995, 267, 865-867.
- [12] Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P. Y.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D., Generalized synthesis of periodic surfactant inorganic composite-materials. *Nature [J]* 1994, 368, 317-321.
- [13] Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science [J]* 1998, 279, 548-552.
- [14] Che, S.; Garcia-Bennett, A. E.; Yokoi, T.; Sakamoto, K.; Kunieda, H.; Terasaki, O.; Tatsumi, T., A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure. *Nature Materials [J]* 2003, 2, 801-805.
- [15] Yang, P. D.; Zhao, D. Y.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature [J]* 1998, 396, 152-155.
- [16] Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Wang, J. H., Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases. *Science [J]* 1997, 278, 838-840.

- [17] Tian, B. Z.; Liu, X. Y.; Tu, B.; Yu, C. Z.; Fan, J.; Wang, L. M.; Xie, S. H.; Stucky, G. D.; Zhao, D. Y., Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs. *Nature Materials* [J] 2003, 2, 159-163.
- [18] Braun, P. V.; Osenar, P.; Stupp, S. I., Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies. *Nature* [J] 1996, 380, 325-328.
- [19] Wan, Y.; Yang, H. F.; Zhao, D. Y., "Host-guest" chemistry in the synthesis of ordered nonsiliceous mesoporous materials. *Accounts Of Chemical Research* [J] 2006, 39, 423-432.
- [20] Kyotani, T., Synthesis of various types of nano carbons using the template technique. *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan* [J] 2006, 79, 1322-1337.
- [21] Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T., Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Advanced Materials* [J] 2006, 18, 2073-2094.
- [22] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block copolymers - designer soft materials. *Physics Today* [J] 1999, 52, 32-38.
- [23] Hillmyer, M. A., Nanoporous materials from block copolymer precursors. In *Block Copolymers II*, Springer-Verlag Berlin: Berlin, 2005; Vol. 190, pp 137-181.
- [24] Lu, Q.; Xu, J. H.; Hu, S. S., Studies on the direct electrochemistry of hemoglobin immobilized by yeast cells. *Chemical Communications* [J] 2006, 2860-2862.
- [25] Lu, A. H.; Schuth, F., Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. *Advanced Materials* [J] 2006, 18, 1793-1805.
- [26] Yang, H. F.; Zhao, D. Y., Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. *Journal Of Materials Chemistry* [J] 2005, 15, 1217-1231.
- [27] Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kim, J. M., Energetically favored formation of MCM-48 from cationic-neutral surfactant mixtures. *Journal Of Physical Chemistry B* [J] 1999, 103, 7435-7440.
- [28] Lee, J.; Yoon, S.; Hyeon, T.; Oh, S. M.; Kim, K. B., Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chemical Communications* [J] 1999, 2177-2178.
- [29] Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A., Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials* [J] 2003, 15, 101-114.
- [30] Gao, C. B.; Sakamoto, Y.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Che, S. N., Synthesis and characterization of mesoporous silica AMS-10 with bicontinuous cubic $Pn\bar{3}m$ symmetry. *Angewandte Chemie-International Edition* [J] 2006, 45, 4295-4298.
- [31] Zhang, F. Q.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y., A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with $Ia\bar{3}d$ bicontinuous cubic structure. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2005, 127, 13508-13509.
- [32] Epps, T. H.; Cochran, E. W.; Hardy, C. M.; Bailey, T. S.; Waletzko, R. S.; Bates, F. S., Network phases in ABC triblock copolymers. *Macromolecules* [J] 2004, 37, 7085-7088.
- [33] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F. Q.; Shi, Y. F.; Yang, H. F.; Li, Z.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y., Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angewandte Chemie-International Edition* [J] 2005, 44, 7053-7059.
- [34] Oliver C. Gobin, Y. W., Zhao D. Y., Kleitz F., Kaliaguine S., Mesoporous Silica SBA-16 with Tailored Intrawall Porosity Part 1: Synthesis and Characterization. *J. Phys. Chem. C* [J] 2007, 111, 3053-3058.

- [35] Moriguchi, I.; Ozono, A.; Mikuriya, K.; Teraoka, Y.; Kagawa, S.; Kodama, M., Micelle-templated mesophases of phenol-formaldehyde polymer. *Chemistry Letters [J]* 1999, 1171-1172.
- [36] Li, Z. J.; Yan, W. F.; Dai, S., A novel vesicular carbon synthesized using amphiphilic carbonaceous material and micelle templating approach. *Carbon [J]* 2004, 42, 767-770.
- [37] Nishiyama, N.; Zheng, T.; Yamane, Y.; Egashira, Y.; Ueyama, K., Microporous carbons prepared from cationic surfactant-resorcinol/formaldehyde composites. *Carbon [J]* 2005, 43, 269-274.
- [38] Lee, K. T.; Oh, S. M., Novel synthesis of porous carbons with tunable pore size by surfactant-templated sol-gel process and carbonisation. *Chemical Communications [J]* 2002, 2722-2723.
- [39] Wan, Y.; Shi, Y. F.; Zhao, D. Y., Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach. *Chemical Communications [J]* 2007, 897-926.
- [40] Lipic, P. M.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A., Nanostructured thermosets from self-assembled amphiphilic block copolymer/epoxy resin mixtures. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 1998, 120, 8963-8970.
- [41] Kosonen, H.; Ruokolainen, J.; Nyholm, P.; Ikkala, O., Self-organized thermosets: Blends of hexamethyltetramine cured novolac with poly(2-vinylpyridine)-block-poly(isoprene). *Macromolecules [J]* 2001, 34, 3046-3049.
- [42] Kosonen, H.; Valkama, S.; Nykanen, A.; Toivanen, M.; ten Brinke, G.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O., Functional porous structures based on the pyrolysis of cured templates of block copolymer and phenolic resin. *Advanced Materials [J]* 2006, 18, 201-205.
- [43] Valkama, S.; Ruotsalainen, T.; Nykanen, A.; Laiho, A.; Kosonen, H.; ten Brinke, G.; Ikkala, O.; Ruokolainen, J., Self-assembled structures in diblock copolymers with hydrogen-bonded amphiphilic plasticizing compounds. *Macromolecules [J]* 2006, 39, 9327-9336.
- [44] Valkama, S.; Nykanen, A.; Kosonen, H.; Ramani, R.; Tuomisto, F.; Engelhardt, P.; ten Brinke, G.; Ikkala, O.; Ruokolainen, J., Hierarchical porosity in self-assembled polymers: Post-modification of block copolymer-phenolic resin complexes by pyrolysis allows the control of micro- and mesoporosity. *Advanced Functional Materials [J]* 2007, 17, 183-190.
- [45] Soinen, A.; Valkama, S.; Nykanen, A.; Laiho, A.; Kosonen, H.; Mezzenga, R.; Ruokolainen, J., Functional carbon nanoflakes with high aspect ratio by pyrolysis of cured templates of block copolymer and phenolic resin. *Chemistry Of Materials. [J]* 2007, 19, 3093-3095.
- [46] Liang, C. D.; Hong, K. L.; Guiochon, G. A.; Mays, J. W.; Dai, S., Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers. *Angewandte Chemie-International Edition [J]* 2004, 43, 5785-5789.
- [47] Liang, C. D.; Dai, S., Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2006, 128, 5316-5317.
- [48] Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K., Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. *Chemical Communications [J]* 2005, 2125-2127.
- [49] Liu, C. Y.; Li, L. X.; Song, H. H.; Chen, X. H., Facile synthesis of ordered mesoporous carbons from F108/resorcinol-formaldehyde composites obtained in basic media. *Chemical Communications [J]* 2007, 757-759.

- [50] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F. Q.; Shi, Y. F.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z. X.; Chen, Z. X.; Wan, Y.; Stein, A.; Zhao, D. Y., A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. *Chemistry Of Materials [J]* 2006, 18, 4447-4464.
- [51] Huang, Y.; Cai, H. Q.; Yu, T.; Zhang, F. Q.; Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Wan, Y.; Sun, X. L.; Tu, B.; Zhao, D. Y., Formation of mesoporous carbon with a face-centered-cubic $Fd\bar{3}m$ structure and bimodal architectural pores from the reverse amphiphilic triblock copolymer PPO-PEO-PPO. *Angewandte Chemie-International Edition [J]* 2007, 46, 1089-1093.
- [52] Deng, Y. H.; Yu, T.; Wan, Y.; Shi, Y. F.; Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, L. J.; Huang, Y.; Liu, C.; Wu, X. J.; Zhao, D. Y., Ordered mesoporous silicas and carbons with large accessible pores templated from amphiphilic diblock copolymer poly(ethylene oxide)-b-polystyrene. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2007, 129, 1690-1697.
- [53] Zhou, J. H.; He, J. P.; Ji, Y. J.; Dang, W. J.; Liu, X. L.; Zhao, G. W.; Zhang, C. X.; Zhao, J. S.; Fu, Q. B.; Hu, H. P., CTAB assisted microwave synthesis of ordered mesoporous carbon supported Pt nanoparticles for hydrogen electro-oxidation. *Electrochimica Acta [J]* 2007, 52, 4691-4695.
- [54] Yu, K.; Smarsly, B.; Brinker, C. J., Self-assembly and characterization of mesostructured silica films with a 3D arrangement of isolated spherical mesopores. *Advanced Functional Materials [J]* 2003, 13, 47-52.
- [55] Alexandridis, P.; Olsson, U.; Lindman, B., A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil). *Langmuir [J]* 1998, 14, 2627-2638.
- [56] Forster, S.; Antonietti, M., Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Advanced Materials [J]* 1998, 10, 195-217.
- [57] Mortensen, K.; Brown, W.; Jorgensen, E., Phase-behavior of poly(propylene oxide) poly(ethylene oxide) poly(propylene oxide) triblock copolymer melt and aqueous-solutions. *Macromolecules [J]* 1994, 27, 5654-5666.
- [58] Zhang, F. Q.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Chen, Z. X.; Tu, B.; Zhao, D. Y., An aqueous cooperative assembly route to synthesize ordered mesoporous carbons with controlled structures and morphology. *Chemistry Of Materials [J]* 2006, 18, 5279-5288.
- [59] Pindzola, B. A.; Jin, J. Z.; Gin, D. L., Cross-linked normal hexagonal and bicontinuous cubic assemblies via polymerizable gemini amphiphiles. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2003, 125, 2940-2949.
- [60] Ding, J. H.; Gin, D. L., Catalytic Pd nanoparticles synthesized using a lyotropic liquid crystal polymer template. *Chemistry Of Materials [J]* 2000, 12, 22-24.
- [61] Jenekhe, S. A.; Chen, X. L., Self-assembly of ordered microporous materials from rod-coil block copolymers. *Science [J]* 1999, 283, 372-375.
- [62] Lee, J. S.; Hirao, A.; Nakahama, S., Polymerization of monomers containing functional silyl groups. 5. Synthesis of new porous membranes with functional groups. *Macromolecules [J]* 1988, 21, 274-276.
- [63] Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A., Ordered nanoporous polymers from polystyrene-polylactide block copolymers. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2002, 124, 12761-12773.
- [64] Rzaev, J.; Hillmyer, M. A., Nanochannel array plastics with tailored surface chemistry.

Journal Of The American Chemical Society [J] 2005, 127, 13373-13379.

[65] Bang, J.; Kim, S. H.; Drockenmuller, E.; Misner, M. J.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., Defect-free nanoporous thin films from ABC triblock copolymers. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2006, 128, 7622-7629.

[66] Kowalewski, T.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K., Nanostructured carbon arrays from block copolymers of polyacrylonitrile. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2002, 124, 10632-10633.

[67] Leiston-Belanger, J. M.; Penelle, J.; Russell, T. P., Synthesis and microphase separation of poly (styrene-*b*-acrylonitrile) prepared by sequential anionic and ATRP techniques. *Macromolecules [J]* 2006, 39, 1766-1770.

[68] Ho, R. M.; Wang, T. C.; Lin, C. C.; Yu, T. L., Mesoporous carbons from poly(acrylonitrile)-*b*-poly(epsilon-caprolactone) block copolymers. *Macromolecules [J]* 2007, 40, 2814-2821.

[69] Zhao, D. Y.; Sun, J. Y.; Li, Q. Z.; Stucky, G. D., Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry Of Materials [J]* 2000, 12, 275-279.

[70] Yan, Y.; Zhang, F. Q.; Meng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Y., One-step synthesis of ordered mesoporous carbonaceous spheres by an aerosol-assisted self-assembly. *Chemical Communications [J]* 2007, 2867-2869.

[71] Zhang, F. Q.; Gu, D.; Yu, T.; Zhang, F.; Xie, S. H.; Zhang, L. J.; Deng, Y. H.; Wan, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Y., Mesoporous carbon single-crystals from organic-organic self-assembly. *J. Am. Chem. Soc. [J]* 2007, 129, 7746-7747.

[72] Lu, Q. Y.; Gao, F.; Komarneni, S.; Mallouk, T. E., Ordered SBA-15 nanorod arrays inside a porous alumina membrane. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2004, 126, 8650-8651.

[73] Stein, A.; Schrodin, R. C., Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond. *Current Opinion In Solid State & Materials Science [J]* 2001, 5, 553-564.

[74] Johnson, S. A.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E., Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates. *Science [J]* 1999, 283, 963-965.

[75] Steinhart, M.; Liang, C. D.; Lynn, G. W.; Gosele, U.; Dai, S., Direct synthesis of mesoporous carbon microwires and nanowires. *Chemistry Of Materials [J]* 2007, 19, 2383-2385.

[76] Deng, Y. H.; Liu, C.; Yu, T.; Liu, F.; Zhang, F.; Wan, Y.; Zhang, L. J.; Wang, C. C.; Tu, B.; Webley, P. A.; Wang, H. T.; Zhao, D. Y., Facile Synthesis of Hierarchically Porous Carbons from Dual Colloidal Crystal/Block Copolymer Template Approach. *Chem. Mater. [J]* 2007, 19, 3271-3277.

[77] Plank, N. O. V.; Forrest, G. A.; Cheung, R.; Alexander, A. J., Electronic properties of *n*-type carbon nanotubes prepared by CF₄ plasma fluorination and amino functionalization. *Journal Of Physical Chemistry B [J]* 2005, 109, 22096-22101.

[78] Nakajima, T.; Li, J. L.; Naga, K.; Yoneshima, K.; Nakai, T.; Ohzawa, Y., Surface structure and electrochemical properties of surface-fluorinated petroleum cokes for lithium ion battery. *Journal Of Power Sources [J]* 2004, 133, 243-251.

[79] Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds. *Chemistry Of Materials [J]* 2001, 13, 3823-3824.

[80] Bahr, J. L.; Yang, J. P.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M., Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A

- bucky paper electrode. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2001, 123, 6536-6542.
- [81] Li, Z. J.; Dai, S., Surface functionalization and pore size manipulation for carbons of ordered structure. *Chemistry Of Materials* [J] 2005, 17, 1717-1721.
- [82] Li, Z. J.; Del Cul, G. D.; Yan, W. F.; Liang, C. D.; Dai, S., Fluorinated carbon with ordered mesoporous structure. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2004, 126, 12782-12783.
- [83] Dyke, C. A.; Tour, J. M., Solvent-free functionalization of carbon nanotubes. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2003, 125, 1156-1157.
- [84] Georgakilas, V.; Voulgaris, D.; Vazquez, E.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Kukovecz, A.; Kuzmany, H., Purification of HiPCO carbon nanotubes via organic functionalization. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2002, 124, 14318-14319.
- [85] Mickelson, E. T.; Chiang, I. W.; Zimmerman, J. L.; Boul, P. J.; Lozano, J.; Liu, J.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L., Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents. *Journal Of Physical Chemistry B* [J] 1999, 103, 4318-4322.
- [86] Chamssedine, F.; Dubois, M.; Guerin, K.; Giraudet, J.; Masin, F.; Ivanov, D. A.; Vidal, L.; Yazami, R.; Hamwi, A., Reactivity of carbon nanofibers with fluorine gas. *Chemistry Of Materials* [J] 2007, 19, 161-172.
- [87] Nakajima, T.; Matsuo, Y.; Kasamatsu, S.; Nakanishi, K., Carbon-Fluorine Bonding Of Fullerene C-60 Fluorinated By Elemental Fluorine, With Hf Gas, Under Uv Irradiation And In Chlorofluoro-Carbon Solvent. *Carbon* [J] 1994, 32, 1177-1180.
- [88] Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O., Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2000, 122, 10712-10713.
- [89] Lu, A. H.; Li, W. C.; Schmidt, W.; Schuth, F., Template synthesis of large pore ordered mesoporous carbon. *Microporous And Mesoporous Materials* [J] 2005, 80, 117-128.
- [90] Yoon, S. B.; Kim, J. Y.; Yu, J. S.; Gierszal, K. P.; Jaroniec, M., Fabrication and characterization of mesostructured silica, HUM-1, and its ordered mesoporous carbon replica. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [J] 2005, 44, 4316-4322.
- [91] Li, H. C.; Sakamoto, Y.; Li, Y. S.; Terasaki, O.; Thommes, M.; Che, S. A., Synthesis of carbon replicas of SBA-1 and SBA-7 mesoporous silicas. *Microporous And Mesoporous Materials* [J] 2006, 95, 193-199.
- [92] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Kim, T. W.; Ryoo, R., Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes. *Chemistry Of Materials* [J] 2003, 15, 2815-2823.
- [93] Gierszal, K. P.; Jaroniec, M., Carbons with extremely large volume of uniform mesopores synthesized by carbonization of phenolic resin film formed on colloidal silica template. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2006, 128, 10026-10027.
- [94] Yang, H. F.; Yan, Y.; Liu, Y.; Zhang, F. Q.; Zhang, R. Y.; Meng, Y.; Li, M.; Xie, S. H.; Tu, B.; Zhao, D. Y., A simple melt impregnation method to synthesize ordered mesoporous carbon and carbon nanofiber bundles with graphitized structure from pitches. *Journal Of Physical Chemistry B* [J] 2004, 108, 17320-17328.
- [95] Yang, H. F.; Shi, Q. H.; Liu, X. Y.; Xie, S. H.; Jiang, D. C.; Zhang, F. Q.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y., Synthesis of ordered mesoporous carbon monoliths with bicontinuous cubic pore structure of $Ia\bar{3}d$ symmetry. *Chemical Communications* [J] 2002, 2842-2843.
- [96] Lee, J.; Han, S.; Hyeon, T., Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates. *Journal Of Materials Chemistry* [J] 2004, 14,

478-486.

- [97] Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T., A facile synthesis of bimodal mesoporous silica and its replication for bimodal mesoporous carbon. *Chemical Communications [J]* 2003, 1138-1139.
- [98] Alemany, L. B.; Zhang, L.; Zeng, L. L.; Edwards, C. L.; Barron, A. R., Solid-state NMR analysis of fluorinated single-walled carbon nanotubes: Assessing the extent of fluorination. *Chemistry Of Materials [J]* 2007, 19, 735-744.
- [99] Delabarre, C.; Dubois, M.; Giraudet, J.; Guerin, K.; Hamwi, A., Electrochemical performance of low temperature fluorinated graphites used as cathode in primary lithium batteries. *Carbon [J]* 2006, 44, 2543-2548.
- [100] Giraudet, J.; Dubois, M.; Guerin, K.; Pinheiro, J. P.; Hamwi, A.; Stone, W. E. E.; Pirotte, P.; Masin, F., Solid-state F^{19} and C^{13} NMR of room temperature fluorinated graphite and samples thermally treated under fluorine: Low-field and high-resolution studies. *Journal Of Solid State Chemistry [J]* 2005, 178, 1262-1268.
- [101] Choi, M.; Kleitz, F.; Liu, D. N.; Lee, H. Y.; Ahn, W. S.; Ryoo, R., Controlled polymerization in mesoporous silica toward the design of organic-inorganic composite nanoporous materials. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2005, 127, 1924-1932.
- [102] Ning, Z. Y.; Cheng, S. H.; Chen, L. L., Effects of deposition temperature on the structure and thermal stability of a-C: F films with low dielectric constant. *Materials Science In Semiconductor Processing [J]* 2005, 8, 467-471.
- [103] Guerin, K.; Pinheiro, J. P.; Dubois, M.; Fawal, Z.; Masin, F.; Yazami, R.; Hamwi, A., Synthesis and characterization of highly fluorinated graphite containing sp(2) and sp(3) carbon. *Chemistry Of Materials [J]* 2004, 16, 1786-1792.
- [104] Chen, L. L.; Cheng, S. H.; Yu, X.; Ning, Z. Y.; Xu, S. H.; Jun, C., Effects of deposition temperature on the properties of fluorinated amorphous carbon films. *Plasma Science & Technology [J]* 2003, 5, 1977-1982.
- [105] Vinu, A.; Ariga, K.; Mori, T.; Nakanishi, T.; Hishita, S.; Golberg, D.; Bando, Y., Preparation and characterization of well-ordered hexagonal mesoporous carbon nitride. *Advanced Materials [J]* 2005, 17, 1648-1652.
- [106] Toupin, M.; Belanger, D., Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt. *Journal Of Physical Chemistry C [J]* 2007, 111, 5394-5401.
- [107] Vase, K. H.; Holm, A. H.; Norrman, K.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K., Covalent grafting of glassy carbon electrodes with diaryliodonium salts: New aspects. *Langmuir [J]* 2007, 23, 3786-3793.
- [108] DYER, R. J., "Applications of absorption spectroscopy of organic compounds". New Delhi, 1974.
- [109] A. R. Kazanjian, D. R. H., *The Journal of Physieal Chemistry [J]* 1971, 75, 2217-2219.
- [110] Moore, R. R.; Banks, C. E.; Compton, R. G., Basal plane pyrolytic graphite modified electrodes: Comparison of carbon nanotubes and graphite powder as electrocatalysts. *Analytical Chemistry [J]* 2004, 76, 2677-2682.
- [111] Gavalas, V. G.; Andrews, R.; Bhattacharyya, D.; Bachas, L. G., Carbon nanotube sol-gel composite materials. *Nano Letters [J]* 2001, 1, 719-721.
- [112] Lee, K. T.; Lytle, J. C.; Ergang, N. S.; Oh, S. M.; Stein, A., Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries. *Advanced Functional Materials [J]* 2005, 15, 547-556.

- [113] Schuth, F., Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials. *Chemistry Of Materials [J]* 2001, 13, 3184-3195.
- [114] He, X.; Antonelli, D., Recent advances in synthesis and applications of transition metal containing mesoporous molecular sieves. *Angewandte Chemie-International Edition [J]* 2001, 41, 214-229.
- [115] Wu, S.; Ju, H. X.; Liu, Y., Conductive mesocellular silica-carbon nanocomposite foams for immobilization, direct electrochemistry, and biosensing of proteins. *Advanced Functional Materials [J]* 2007, 17, 585-592.
- [116] Topoglidis, E.; Cass, A. E. G.; O'Regan, B.; Durrant, J. R., Immobilisation and bioelectrochemistry of proteins on nanoporous TiO₂ and ZnO films. *Journal Of Electroanalytical Chemistry [J]* 2001, 517, 20-27.
- [117] Topoglidis, E.; Campbell, C. J.; Cass, A. E. G.; Durrant, J. R., Factors that affect protein adsorption on nanostructured titania films. A novel spectroelectrochemical application to sensing. *Langmuir [J]* 2001, 17, 7899-7906.
- [118] Feng, J. J.; Xu, J. J.; Chen, H. Y., Direct electron transfer and electrocatalysis of hemoglobin adsorbed onto electrodeposited mesoporous tungsten oxide. *Electrochemistry Communications [J]* 2006, 8, 77-82.
- [119] Oregan, B.; Gratzel, M., A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ Films. *Nature [J]* 1991, 353, 737-740.
- [120] Zukalova, M.; Zukal, A.; Kavan, L.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Gratzel, M., Organized mesoporous TiO₂ films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells. *Nano Letters [J]* 2005, 5, 1789-1792.
- [121] Wang, H. X.; Li, H.; Xue, B. F.; Wang, Z. X.; Meng, Q. B.; Chen, L. Q., Solid-state composite electrolyte LiI/3-hydroxypropionitrile/SiO₂ for dye-sensitized solar cells. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2005, 127, 6394-6401.
- [122] Prene, P.; Lancelle-Beltran, E.; Boscher, C.; Belleville, P.; Buvat, P.; Sanchez, C., All-solid-state dye-sensitized nanoporous TiO₂ hybrid solar cells with high energy-conversion efficiency. *Advanced Materials [J]* 2006, 18, 2579-2582.
- [123] Boettcher, S. W.; Fan, J.; Tsung, C. K.; Shi, Q. H.; Stucky, G. D., Harnessing the sol-gel process for the assembly of non-silicate mesostructured oxide materials. *Accounts Of Chemical Research [J]* 2007, 40, 784-792.
- [124] Topoglidis, E.; Cass, A. E. G.; Gilardi, G.; Sadeghi, S.; Beaumont, N.; Durrant, J. R., Protein adsorption on nanocrystalline TiO₂ films: An immobilization strategy for bioanalytical devices. *Analytical Chemistry [J]* 1998, 70, 5111-5113.
- [125] Meier, K. R.; Gratzel, M., Redox targeting of oligonucleotides anchored to nanocrystalline TiO₂ films for DNA detection. *Chemphyschem [J]* 2002, 3, 371-374.
- [126] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Gratzel, M., Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature [J]* 1998, 395, 583-585.
- [127] Li, D. L.; Zhou, H. S.; Honma, I., Design and synthesis of self-ordered mesoporous nanocomposite through controlled in-situ crystallization. *Nature Materials [J]* 2004, 3, 65-72.
- [128] Dong, W. Y.; Sun, Y. J.; Lee, C. W.; Hua, W. M.; Lu, X. C.; Shi, Y. F.; Zhang, S. C.; Chen, J. M.; Zhao, D. Y., Controllable and repeatable synthesis of thermally stable anatase nanocrystal-silica composites with highly ordered hexagonal mesostructures. *Journal Of The*

American Chemical Society [J] 2007, 129, 13894-13904.

[129] Liu, R.; Ren, Y.; Shi, Y.; Zhang, F.; Zhang, L.; Tu, B.; Zhao, D., Controlled synthesis of ordered mesoporous C-TiO₂ nanocomposites with crystalline titania frameworks from organic-inorganic-amphiphilic coassembly. *Chemistry Of Materials [J]* 2008, 20, 1140-1146.

[130] Tian, B. Z.; Yang, H. F.; Liu, X. Y.; Xie, S. H.; Yu, C. Z.; Fan, J.; Tu, B.; Zhao, D. Y., Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors. *Chemical Communications [J]* 2002, 1824-1825.

[131] Wan, Y.; Qian, X.; Jia, N. Q.; Wang, Z. Y.; Li, H. X.; Zhao, D. Y., Direct triblock-copolymer-templating synthesis of highly ordered fluorinated mesoporous carbon. *Chemistry Of Materials [J]* 2008, 20, 1012-1018.

[132] Ko, T. H.; Kuo, W. S.; Chang, Y. H., Raman study of the microstructure changes of phenolic resin during pyrolysis. *Polymer Composites [J]* 2000, 21, 745-750.

[133] Soler-Illia, G.; Rozes, L.; Boggiano, M. K.; Sanchez, C.; Turrin, C. O.; Caminade, A. M.; Majoral, J. P., New mesotextured hybrid materials made from assemblies of dendrimers and titanium(IV)-oxo-organo clusters. *Angewandte Chemie-International Edition [J]* 2000, 39, 4250-4254.

[134] Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2003, 125, 9770-9786.

[135] Choi, S. Y.; Mamak, M.; Coombs, N.; Chopra, N.; Ozin, G. A., Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase, meso-nc-TiO₂: Bulk and crack-free thin film morphologies. *Advanced Functional Materials [J]* 2004, 14, 335-344.

[136] Liu, R. L.; Shi, Y. F.; Wan, Y.; Meng, Y.; Zhang, F. Q.; Gu, D.; Chen, Z. X.; Tu, B.; Zhao, D. Y., Triconstituent Co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2006, 128, 11652-11662.

[137] Lin, H. P.; Chang-Chien, C. Y.; Tang, C. Y.; Lin, C. Y., Synthesis of p6mm hexagonal mesoporous carbons and silicas using Pluronic F127-PF resin polymer blends. *Microporous And Mesoporous Materials [J]* 2006, 93, 344-348.

[138] Hu, Q. Y.; Kou, R.; Pang, J. B.; Ward, T. L.; Cai, M.; Yang, Z. Z.; Lu, Y. F.; Tang, J., Mesoporous carbon/silica nanocomposite through multi-component assembly. *Chemical Communications [J]* 2007, 601-603.

[139] Grosso, D.; Soler-Illia, G.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P. A.; Sanchez, C., Highly porous TiO₂ anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700 degrees C. *Chemistry Of Materials [J]* 2003, 15, 4562-4570.

[140] Shi, Y. F.; Wan, Y.; Zhai, Y. P.; Liu, R. L.; Meng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Y., Ordered mesoporous SiOC and SiCN ceramics from atmosphere-assisted in situ transformation. *Chemistry Of Materials [J]* 2007, 19, 1761-1771.

[141] Dai, Z. H.; Liu, S. Q.; Ju, H. X.; Chen, H. Y., Direct electron transfer and enzymatic activity of hemoglobin in a hexagonal mesoporous silica matrix. *Biosensors & Bioelectronics [J]* 2004, 19, 861-867.

[142] Cai, C. X.; Chen, J., Direct electron transfer and bioelectrocatalysis of hemoglobin at a

- carbon nanotube electrode. *Analytical Biochemistry* [J] 2004, 325, 285-292.
- [143] Dai, Z. H.; Ni, J.; Huang, X. H.; Lu, G. F.; Bao, J. C., Direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized on a hexagonal mesoporous silica-MCM-41 matrix. *Bioelectrochemistry* [J] 2007, 70, 250-256.
- [144] He, P. L.; Hu, N. F.; Rusling, J. F., Driving forces for layer-by-layer self-assembly of films of SiO₂ nanoparticles and heme proteins. *Langmuir* [J] 2004, 20, 722-729.
- [145] Stockton, W. B.; Rubner, M. F., Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules* [J] 1997, 30, 2717-2725.
- [146] Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D., Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chemistry Of Materials* [J] 1996, 8, 1147-1160.
- [147] Ryoo, R.; Ko, C. H.; Park, I. S., Synthesis of highly ordered MCM-41 by micelle-packing control with mixed surfactants. *Chemical Communications* [J] 1999, 1413-1414.
- [148] Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S., Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *Journal Of Physical Chemistry B* [J] 1999, 103, 7743-7746.
- [149] Sakamoto, Y.; Diaz, I.; Terasaki, O.; Zhao, D. Y.; Perez-Pariente, J.; Kim, J. M.; Stucky, G. D., Three-dimensional cubic mesoporous structures of SBA-12 and related materials by electron crystallography. *Journal Of Physical Chemistry B* [J] 2002, 106, 3118-3123.
- [150] Tian, B. Z.; Liu, X. Y.; Zhang, Z. D.; Tu, B.; Zhao, D. Y., Syntheses of high-quality mesoporous materials directed by blends of nonionic amphiphiles under nonaqueous conditions. *Journal Of Solid State Chemistry* [J] 2002, 167, 324-329.
- [151] Lind, A.; Spliethoff, B.; Linden, M., Unusual, vesicle-like patterned, mesoscopically ordered silica. *Chemistry Of Materials* [J] 2003, 15, 813-818.
- [152] Han, Y.; Li, D. F.; Zhao, L.; Song, J. W.; Yang, X. Y.; Li, N.; Di, Y.; Li, C. J.; Wu, S.; Xu, X. Z.; Meng, X. J.; Lin, K. F.; Xiao, F. S., High-temperature generalized synthesis of stable ordered mesoporous silica-based materials by using fluorocarbon-hydrocarbon surfactant mixtures. *Angewandte Chemie-International Edition* [J] 2003, 42, 3633-3637.
- [153] Jeong, S.; Lee, K. H.; Park, Y. K.; Yu, J., Mimicry of tandem repeat peptides against cell surface carbohydrates. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2002, 124, 13996-13997.
- [154] Suzuki, K.; Ikari, K.; Imai, H., Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2004, 126, 462-463.
- [155] Kawai, T.; Suzuki, M.; Kondo, T., Fabrication of flexible gold films with periodic sub-micrometer roughness and their wettability control by modification of SAM. *Langmuir* [J] 2006, 22, 9957-9961.
- [156] Han, Y.; Ying, J. Y., Generalized fluorocarbon-surfactant-mediated synthesis of nanoparticles with various mesoporous structures. *Angewandte Chemie-International Edition* [J] 2005, 44, 288-292.
- [157] Zhang, F.; Gu, D.; Yu, T.; Zhang, F.; Xie, S.; Zhang, L.; Deng, Y.; Wan, Y.; Tu, B.; Zhao, D., Mesoporous Carbon Single-Crystals from Organic-Organic Self-Assembly. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2007, 129, 7746-7747.
- [158] Wang, Q. Q.; Li, L.; Jiang, S. P., Effects of a PPO-PEO-PPO triblock copolymer on micellization and gelation of a PEO-PPO-PEO triblock copolymer in aqueous solution. *Langmuir*

- [J] 2005, 21, 9068-9075.
- [159] Davis, M. E., Zeolites and Molecular Sieves – Not Just Ordinary Catalysis. *Industrial & Engineer Chemistry Research [J]* 1991, 30, 1675.
- [160] Corma, A., Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical Reviews [J]* 1995, 95, 559-614.
- [161] Kresten Egeblad, C. H. C., Marina Kustova; Christensen, C. H., Templating Mesoporous Zeolites. *Chemistry Of Materials [J]* 2008, 20, 946-960.
- [162] Schacht, S. H., Q.; Voigt-Martin, I. G.; Stucky, G. D.; Schuth, F., *Science [J]* 1996, 273, 768-771.
- [163] Arora, G.; Sandler, S. I., Mass transport of O^2 and N^2 in nanoporous carbon (C-168 schwarzite) using a quantum mechanical force field and molecular dynamics simulations. *Langmuir [J]* 2006, 22, 4620-4628.
- [164] Garcia-Martinez, J.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Lin, Y. S., Synthesis and characterisation of MFI-type zeolites supported on carbon materials. *Microporous And Mesoporous Materials [J]* 2001, 42, 255-268.
- [165] Yan, Y. S.; Davis, M. E.; Gavalas, G. R., Preparation Of zeolite ZSM-5 membranes by In-Situ crystallization on porous $\alpha-Al_2O_3$. *Industrial & Engineering Chemistry Research [J]* 1995, 34, 1652-1661.
- [166] Yan, Y. S.; Davis, M. E.; Gavalas, G. R., Use of diffusion barriers in the preparation of supported zeolite ZSM-5 membranes. *Journal Of Membrane Science [J]* 1997, 126, 53-65.
- [167] Buciuman, F. C.; Kraushaar-Czarnetzki, B., Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts. *Catalysis Today [J]* 2001, 69, 337-342.
- [168] Bonaccorsi, L.; Freni, A.; Proverbio, E.; Restuccia, G.; Russo, F., Zeolite coated copper foams for heat pumping applications. *Microporous And Mesoporous Materials [J]* 2006, 91, 7-14.
- [169] Jiang, L. Y.; Chung, T. S.; Kulprathipanja, S., Fabrication of mixed matrix hollow fibers with intimate polymer-zeolite interface for gas separation. *Aiche Journal [J]* 2006, 52, 2898-2908.
- [170] vanderVaart, R.; Bosch, H.; Keizer, K.; Reith, T., Preparation of an MFI zeolite coating on activated carbon. *Microporous Materials [J]* 1997, 9, 203-207.
- [171] Tao, Y.-S.; Kanoh, H.; Kaneko, K., ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels. *Journal Of The American Chemical Society [J]* 2003, 125, 6044-6045.
- [172] Igarashi, H.; Murakami, H.; Murakami, Y.; Maruyama, S.; Nakashima, N., Purification and characterization of zeolite-supported single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from ethanol. *Chemical Physics Letters [J]* 2004, 392, 529-532.
- [173] Mavrodinova, V.; Penchev, V.; Lohse, U.; Gross, T., Factors influencing the conversions of alkylaromatic hydrocarbons on high-silica zeolites.2. Presence Of extralattice Al. *Zeolites [J]* 1989, 9, 203-207.
- [174] Smith, S. P. J.; Linkov, V. M.; Sanderson, R. D.; Petrik, L. F.; Oconnor, C. T.; Keiser, K., Preparation of hollow-fiber composite carbon-zeolite membranes. *Microporous Materials [J]* 1995, 4, 385-390.
- [175] Valtchev, V.; Schoeman, B.; Hedlund, J.; Mintova, S.; Sterte, J., Preparation and characterization of hollow fibers of silicalite-1. *Zeolites [J]* 1996, 17, 408-415.
- [176] Nair, S.; Lai, Z. P.; Nikolakis, V.; Xomeritakis, G.; Bonilla, G.; Tsapatsis, M., Separation of close-boiling hydrocarbon mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth. *Microporous And Mesoporous Materials [J]* 2001, 48, 219-228.

- [177] Hedlund, J.; Mintova, S.; Sterte, J., Controlling the preferred orientation in Silicalite-1 films synthesized by seeding. *Microporous And Mesoporous Materials* [J] 1999, 28, 185-194.
- [178] Gora, L.; Jansen, J. C.; Maschmeyer, T., Controlling the performance of Silicalite-1 membranes. *Chemistry-A European Journal* [J] 2000, 6, 2537-2543.
- [179] Takata, Y.; Tsuru, T.; Yoshioka, T.; Asaeda, M., Gas permeation properties of MFI zeolite membranes prepared by the secondary growth of colloidal silicalite and application to the methylation of toluene. *Microporous And Mesoporous Materials* [J] 2002, 54, 257-268.
- [180] Wang, Z.; Hedlund, J.; Sterte, J., Synthesis of thin Silicalite-1 films on steel supports using a seeding method. *Microporous And Mesoporous Materials* [J] 2002, 52, 191-197.
- [181] Madsen, C.; Jacobsen, C. J. H., Nanosized zeolite crystals - convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis. *Chemical Communications* [J] 1999, 673-674.
- [182] Jacobsen, C. J. H.; Madsen, C.; Houzvicka, J.; Schmidt, I.; Carlsson, A., Mesoporous zeolite single crystals. *Journal Of The American Chemical Society* [J] 2000, 122, 7116-7117.
- [183] Schmidt, I.; Boisen, A.; Gustavsson, E.; Stahl, K.; Pehrson, S.; Dahl, S.; Carlsson, A.; Jacobsen, C. J. H., Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. *Chemistry Of Materials* [J] 2001, 13, 4416-4418.
- [184] Boisen, A.; Schmidt, I.; Carlsson, A.; Dahl, S.; Brorson, M.; Jacobsen, C. J. H., TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals. *Chemical Communications* [J] 2003, 958-959.
- [185] Tao, Y. S.; Kanoh, H.; Kaneko, K., Uniform mesopore-donated zeolite Y using carbon aerogel templating. *Journal Of Physical Chemistry B* [J] 2003, 107, 10974-10976.
- [186] Tao, Y.; Hattori, Y.; Matumoto, A.; Kanoh, H.; Kaneko, K., Comparative study on pore structures of mesoporous ZSM-5 from resorcinol-formaldehyde aerogel and carbon aerogel templating. *Journal Of Physical Chemistry B* [J] 2005, 109, 194-199.
- [187] Tao, Y. S.; Kanoh, H.; Kaneko, K., Synthesis of mesoporous zeolite a by resorcinol-formaldehyde aerogel templating. *Langmuir* [J] 2005, 21, 504-507.
- [188] Zhu, H.; Liu, Z.; Wang, Y.; Kong, D.; Yuan, X.; Xie, Z., Nanosized CaCO_3 as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal. *Chemistry Of Materials* [J] 2008, 20, 1134-1139.
- [189] Tao, Y. S.; Kanoh, H.; Abrams, L.; Kaneko, K., Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications. *Chemical Reviews* [J] 2006, 106, 896-910.
- [190] Lin, J. C.; Yates, M. Z., Altering the crystal morphology of Silicalite-1 through microemulsion-based synthesis. *Langmuir* [J] 2005, 21, 2117-2120.

个人简历:

钱旭芳, 女, 1983 年 1 月生, 浙江人。2001 年考入湖州师范学院化学系开始本科学习, 2005 年 7 月毕业获理学学士学位。同年 9 月进入上海师范大学物理化学专业攻读硕士学位。

论文发表情况

1. Ying Wan*, Xufang Qian, Nengqin Jia, Zhiyong Wang, Hexing Li, Dongyuan Zhao, Direct Triblock-Copolymer-Templating Synthesis of Highly Ordered Fluorinated Mesoporous Carbon, *Chemistry of materials*, 2008, 20, 1012–1018
2. Xufang Qian, Nengqin Jia, Yanli Wen, Ying Wan*, Ordered mesoporous crystalline Titania-Carbon nanocomposite with high titania content, submitted to *Chemistry of materials*.
3. Xufang Qian, Ying Wan*, Triblock-copolymer-blends for syntheses of ordered mesoporous polymers and carbons, (in prepared).
4. Xufang Qian, Ying Wan*, Direct synthesis of supported Silicalite-1/mesoC composite from in situ crystallization of mesoporous carbon/silica, (in prepared).
5. Zhenfeng Bian, Jian Zhu, Shaohua Wang, Yong Cao, Xufang Qian, Hexing Li*, Self-assembly of active $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ visible photocatalyst with ordered mesoporous structure and highly cryatallized anatase, (in pressed).

专利

1. 万颖, 钱旭芳, 张蝶青, 冯翠苗, 李和兴, 一种新型氟功能化介孔碳材料及其合成方法, 专利申请号: 200610148375.8
2. 万颖, 冯翠苗, 张蝶青, 钱旭芳, 李和兴, 含氮有序介孔碳及其合成方法, 专利申请号: 200610148374.3
3. 万颖, 冯翠苗, 张蝶青, 钱旭芳, 李和兴, 含氮有序介孔聚合物及其合成方法, 专利申请号: 200610148373.9

4. 万颖, 张蝶青, 冯翠苗, 钱旭芳, 李和兴, 高机械稳定性非金属元素掺杂有序介孔碳材料的合成, 专利申请号: 200610148372.4

会议论文

1. Xufang Qian, Ying Wan*, Direct Triblock-Copolymer-Templating Synthesis of Highly Ordered Fluorinated Mesoporous Carbon, *A3*, Jun. 13-16, 2007, Inchon, Oral.
2. Ying Wan*, Xufang Qian, Cuimiao Feng, Hexing Li, Dongyuan Zhao, Direct Triblock-Copolymer-Templating Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons Containing Nonmetals and Their Applications, 1P-523, ChinaNANO 2007 International Conference on Nanoscience and Technology, Beijing, P326