

[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201602191

www.whxb.pku.edu.cn

有序介孔材料与石墨化纳米点的自嵌入超组装

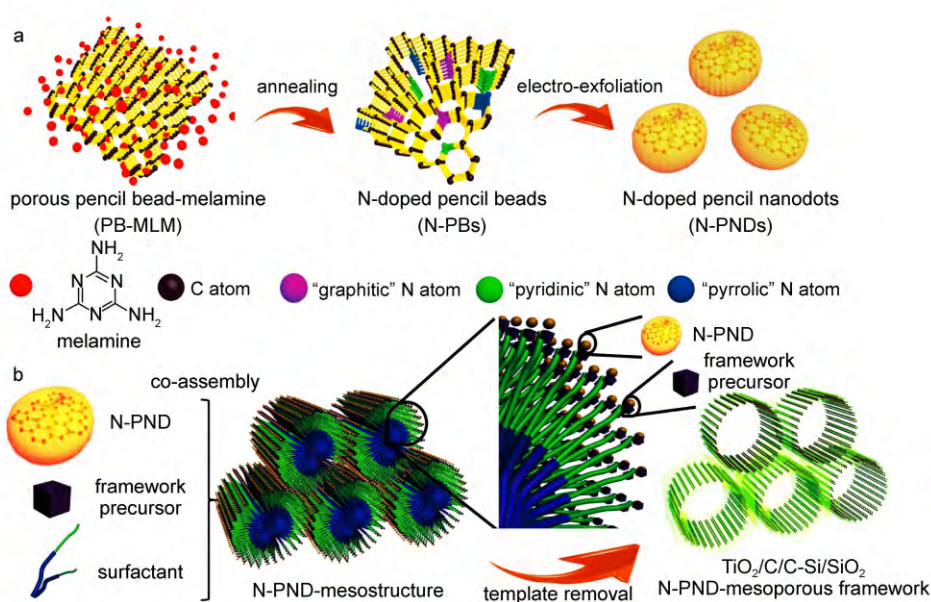
郑南峰

(厦门大学化学系, 2011 能源材料化学协同创新中心, 福建 厦门 361005)

近二十年以来, 介孔材料已发展成为多孔材料的最重要领域之一¹⁻³。由于其具有高的比表面积、纳米尺寸的规整孔结构、丰富可调的骨架组成和表面性质, 介孔材料为实现大分子的扩散与转化、能量的高效利用与储存等提供了难得的机遇和广阔的空间, 并在电池、光伏、光电子、流体器件、传感器、离子交换、药物传送和催化领域有着广阔的应用前景⁴⁻⁶。其中, 通过在介孔材料的孔道或孔墙内部引入具有不同特性的客体材料, 并保持其原有主体的有序结构, 以获得独特功能, 已成为目前材料科学领域的研究热点之一^{2,3}。尽管目前科学家已经将某些离子、有机分子或金属配合物桥连的分子成功纳入有序介孔的骨架^{7,8}, 但如何通过自组装的方式原位地将纳米尺度的光学活性材料直接掺杂到有序介孔框架中仍然是一个非常大的挑战。

最近, 复旦大学赵东元院士领衔的科研团队在 *Nature Chemistry* 上发表的研究论文报道了他们

在新型有序、光电功能介孔材料组装方面取得的重要进展⁹。他们发展了一种“自嵌入超组装”策略, 成功地将具有超小尺度($< 5 \text{ nm}$)的石墨化纳米点直接嵌入到了介孔骨架, 获得了有序复合介孔光电材料。该类石墨化纳米点利用普通铅笔芯通过电化学方法制备而成, 简单易得, 并可通过氮掺杂进一步提高其光电性能(图 1a), 具有耐光漂白、低毒性、高分散性、高稳定性等多种优异性质。超小尺度、氮掺杂的石墨化纳米点与介孔材料的有机分子前驱体、表面活性剂之间存在着强相互作用, 这是该团队成功地在多种高度有序介孔骨架(包括介孔二氧化硅、碳、碳硅复合物、二氧化钛等)中嵌入氮掺杂的石墨化纳米点的重要原因(图 1b)。重要的是, 所合成的有序复合介孔光电材料不仅保持了原有的介孔材料的高比表面、高稳定性等优越性能, 而且还因氮掺杂石墨化纳米点的引入拥有了具有高效光电转化功能的有机介孔骨架, 理论计算也证明了该氮掺杂的石墨化

图1 介孔材料自嵌入超组装策略⁹

(a) 电化学剥离法制备氮掺杂的石墨化纳米点; (b) 有机-无机分子自嵌入超组装, 将氮掺杂的石墨化纳米点组装进入介孔材料的网络骨架中。

纳米点可有效地将光生电子向介孔材料(如二氧化钛)转移。因兼具介孔材料的结构优势和高光电活性界面,所合成的复合介孔材料有着常规介孔材料无法媲美的优越发光和可见光分解水制氢性能。

该团队所发展的“自嵌入超组装”策略为制备高性能的多孔界面材料与器件提供了一条新思路,实现了弱的非共价键(如氢键、范德华力和电价键)驱动的有序结构的自组装,同时极大地降低了组装过程中引入外源材料产生的尺寸效应对前驱体的影响,具有广阔的理论示范和应用前景。

References

- (1) 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. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (3), 159. doi: 10.1038/nmat838
- (2) Wan, Y.; Yang, H. F.; Zhao, D. Y. *Accounts Chem. Res.* **2006**, *39* (7), 423. doi: 10.1021/ar050091a
- (3) Wan, Y.; Zhao, D. Y. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2821. doi: 10.1021/cr068020s
- (4) Liu, J.; Yang, T. Y.; Wang, D. W.; Lu, G. Q.; Zhao, D. Y.; Qiao, S. Z. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2798. doi: 10.1038/ncomms3798
- (5) Gao, J.; Guo, W.; Feng, D.; Wang, H. T.; Zhao, D. Y.; Jiang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (35), 12265. doi: 10.1021/ja503692z
- (6) Fang, W. J.; Yang, J.; Gong, J. W.; Zheng, N. F. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (4), 842. doi: 10.1002/adfm.201101960
- (7) Inagaki, S.; Ohtani, O.; Goto, Y.; Okamoto, K.; Ikai, M.; Yamanaka, K.; Tani, T.; Okada, T. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48* (22), 4042. doi: 10.1002/anie.200900266
- (8) Guan, M.; Wang, W. D.; Henderson, E. J.; Dag, Ö.; Kübel, C.; Chakravadhanula, V. S. K.; Rinck, J.; Moudrakovski, I. L.; Thomson, J.; McDowell, J.; Powell, A. K.; Zhang, H. X.; Ozin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (20), 8439. doi: 10.1021/ja209532e
- (9) Kong, B.; Tang, J.; Zhang, Y. Y.; Jiang, T.; Gong, X. G.; Peng, C. X.; Wei, J.; Yang, J. P.; Wang, Y. C.; Wang, X. B.; Zheng, G. F.; Selomulya, C.; Zhao, D. Y. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (2), 171. doi: 10.1038/nchem.2405