复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 28 卷 第 5 期 10 月 2011 年
Vol. 28 No. 5 October 2011

文章编号：1000-3851(2011)05-0119-07

大尺寸大孔径 C/SiO_2 复合导电材料的制备

龙能兵，王秋景，张瑞丰*
（宁波大学 材料科学与化学工程学院，宁波 315211）

摘 要： 以大尺寸大孔径 SiO_2 为模板，通过丙烯腈溶液浸渍、原位聚合、溶剂蒸发制备出聚丙烯腈(PAN)/SiO_2 复合物，再经 800 ℃真空炭化处理得到大尺寸大孔径的 C/SiO_2 复合材料。用 SEM、FTIR、XPS 和粉末 XRD 对样品结构进行表征。结果表明：SiO_2 模板特有的毛细管效应使复合物中 PAN 以薄膜形式包覆在 SiO_2 材料的三维薄层上，且 PAN 膜的厚度可以通过调整聚合溶液中丙烯腈浓度及聚合物填充次数进行控制，炭膜的厚度与 C/SiO_2 复合材料的表观电导率呈现一定的依赖关系。当聚合溶液中丙烯腈质量分数为 33%时，经过两次原位聚合，所得到的 C/SiO_2 复合材料的体积电阻为 16 Ω·cm，炭膜的平均厚度为 16 nm，比表面积约为 93 $m^2 \cdot g^{-1}$。

关键词： SiO_2 模板；大尺寸大孔径；C/SiO_2 复合材料；模板法；导电材料
中图分类号： TB332；TQ127.1 **文献标志码：** A

Preparation of large-sized C/SiO_2 macroporous conducting materials

LONG Nengbing, WANG Qiujing, ZHANG Ruifeng*
(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Polyacrylonitrile (PAN)/SiO_2 composites were prepared by using large-sized macroporous silica as template, in which acrylonitrile solution was filled to perform in-situ polymerization followed by solvent evaporation. The PAN/SiO_2 composites were carbonized in vacuum at 800 ℃ to obtain C/SiO_2 composites. The samples were characterized by SEM, FTIR, XPS and XRD. The results show that the silica template has a strong capillarity effect, which makes PAN coated on the 3D silica layer as thin films. The thickness of the PAN film can be adjusted by changing the concentration of acrylonitrile in the polymerizing solution or the repeating times of the coating. The dependence of conductivity on the thickness of carbon film has also been observed. When the silica template is coated twice by a solution containing 33% mass fraction of acrylonitrile, the obtained C/SiO_2 composites exhibit the volume resistance of 16 Ω·cm, and the average thickness of carbon film is 16 nm, while the BET surface area is 93 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Keywords: SiO_2 template; large-sized macroporous structure; C/SiO_2 composites; template method; conducting material

多孔炭材料是一种具有一定孔隙结构的新型炭材料，其具有孔隙结构可作为分离材料[1]，具有导电性可作为电极材料[2]，具有较大比表面积可作为催化剂载体[3-4]或作为吸附剂用于环保领域和能源储存领域[5]，因而引起了国内外研究者的关注，被誉为 21 世纪的黑色钻石。目前，多孔炭的制备方法有高分子热解炭化法、模板法、物理化学活化法和炭沉积法等[6]，其中模板法作为一种可以有效控制孔结构的方法为新型多孔炭材料的制备开辟了全新的领域[7]。早在 1997 年 Kyotani 等以 Y 型沸石为模板，聚丙烯腈和糠醇为炭源，制备出有序的微孔炭[8]。Ryoo[9]和 Lee[10]等用具有三维网状结构的中孔硅胶或硅铝酸盐，MCM-48、SBA-1 和 SBA-15 等为模板制备出有序的中孔炭。此外，利用模板法还可合成具有特殊结构的炭材料，如炭纳米管[11]、空心炭球[12]、泡沫炭[13]、玻璃炭[14]和超

收到初稿日期： 2010-12-08；**收到修改稿日期：** 2011-03-31；**网络出版时间：** 2011-05-13 10:07:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110513.1007.001.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110513.1007.001
基金项目： 科技部 973 前期专项(2010CB635116)；国家自然科学基金(20674041)；宁波大学王宽诚基金
通讯作者： 张瑞丰，博士，研究员，从事三维超薄结构的功能材料设计、TiO_2/SiO_2 及 ATO/SiO_2 复合材料的研究开发
E-mail: zhangruifeng@nbu.edu.cn

滤膜[15]等。采用模板法得到的多孔炭材料的尺寸与形状取决于模板的结构，因此在材料的尺寸可控性和设计自由度上受限于模板的结构。本文中利用结构新颖的大尺寸、大孔径 SiO_2 作为模板制备了复合型大孔炭材料，解决了多孔炭材料制备中的尺寸与形状控制问题，同时利用 SiO_2 与炭复合的手段提高了大孔炭材料的结构稳定性，并且赋予该材料导电功能。

新型 SiO_2 大孔材料是利用三维骨架聚合物[16]作为整体型模板制备获得的[17]，该材料是由无定型 SiO_2 纳米薄层(厚度为 20～30 nm)通过三维弯曲延伸的方式所构成的宏观体，其中微米级的大孔互相连通，材料的孔隙率高达 93%，比表面积约为 132 $m^2 \cdot g^{-1}$。本文中采用如图 1 所示的模板方法制备炭/二氧化硅(C/SiO_2)复合材料，首先将丙烯腈溶液引入到 SiO_2 三维孔道中进行原位聚合，然后蒸发溶剂使聚合物均匀地覆盖在 SiO_2 薄层上，最后在真空中将聚合物炭化，获得外形尺寸与模板完全相同的导电复合材料，达到材料制备与加工同步完成的目的。通过分析材料结构以及探索制备条件，讨论了在这种特殊三维结构上实施 SiO_2 与炭纳米复合的相关问题。

1　实　验

1.1　SiO_2 大孔材料的制备

SiO_2 大孔材料的制备必须借助一种具有三维骨架结构的聚合物作为模板，其制备是基于环氧树脂在聚乙二醇介质中的交联固化[17-18]：取 16.0 g 双份 A 型环氧树脂(环氧值为 0.41)在 18.0 g 聚乙二醇 1000 和 14.0 g 聚乙二醇 2000 熔融混合物中溶解，加入 4.0 g 二乙烯三胺作为固化剂，在 70 ℃恒温下固化 3 h，固化产物用水反复清洗以除去聚乙二醇，然后将聚合物在 30 ℃下真空干燥 1 天。

模板法制备 SiO_2 大孔材料是利用前驱物在聚合物孔道的原位转化形成有机/无机复合物：聚合物模板在正硅酸四乙酯中浸泡 3 h，然后于 50 ℃下在 $NH_3 \cdot H_2O$ 的气氛中放置 12 h，期间被吸收的正硅酸四乙酯在聚合物孔道内充分水解，所生成的 SiO_2 均匀覆盖在多孔聚合物表面构成纳米薄膜，该复合物先在 60 ℃下干燥 2 h 以除去反应生成的乙醇及吸附的氨，然后置于马弗炉中以 5 ℃/min 的速率升温至 800 ℃并维持 30 min，煅烧去除聚合物模板后即得到外形规整且无裂纹的 SiO_2 大孔材料，其尺寸比聚合物模板缩小 20%，本实验所使用的 SiO_2 大孔材料的尺寸为 10 cm×4 cm×0.3 cm。

1.2　PAN/SiO_2 复合物的制备

5.0 g 丙烯腈和 0.2 g 丙烯酸甲酯溶于 10.0 g N,N-二甲基甲酰胺溶剂中，加入 25 mg 偶氮二异丁腈，配好的溶液倒入一个玻璃瓶中。SiO_2 大孔模板先在 150 ℃下干燥 1 h，然后浸泡在上述溶液中，待溶液完全占据 SiO_2 模板的孔道体积后，玻璃瓶通氮气然后密封，放在 70 ℃的烘箱中先聚合 3 h，再升温至 80 ℃反应 3 h，然后将模板物取出放在 80 ℃下鼓风干燥 2 h，即得到白色的聚丙烯腈/二氧化硅(PAN/SiO_2)复合物，这是一个典型的聚合物/无机纳米复合材料，并且无机相和聚合物相都是三维连续，其机械强度远高于单纯的 SiO_2 模板，这是聚合物增强的结果。在实验中丙烯腈浓度可以改变，但最高浓度为 33.3%，若浓度过高则聚合物不能完全溶解，要进一步增加聚合物的含量则必须再重复一次聚合反应。加入丙烯酸甲酯的目的是改善聚合物的溶解性，但由于聚合物中丙烯酸甲酯单元的含量非常低，本文中将共聚物统称为聚丙烯腈。PAN 在复合物中的含量用称量的方法确定，即复合物的总质量减去 SiO_2 模板的质量。

1.3　大孔 C/SiO_2 的制备及导电性的测量

PAN/SiO_2 复合物无需进行预氧化处理，直接在高温炭化炉中进行炭化，在真空下以 10 ℃/ min 的升温速率，从室温升至 800 ℃，炭化 1 h 后自然冷却，便得到黑色的尺寸与 SiO_2 模板物完全一样的 C/SiO_2 复合材料，在炭化过程中没有发现任何破裂现象，材料的均一性好。由于该材料为多孔结

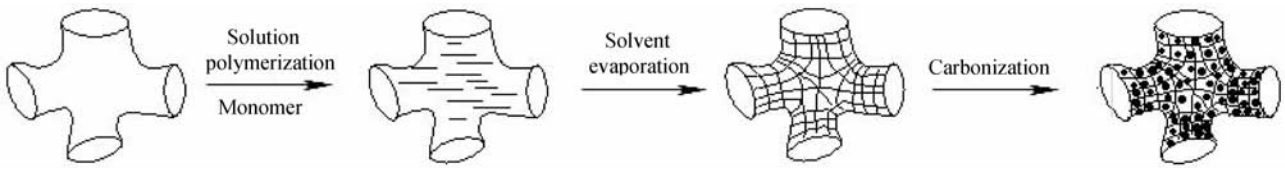

图 1　C/SiO_2 三维复合材料的制备

Fig. 1　Schematic diagram for the preparation of C/SiO_2 3D composites

构，在测量导电性时表面接触好坏会对测量结果有明显影响，为了提高接触性能，在样品的两端涂上一层银质导电胶以便于接出细铜线，来测量其体积电阻。

1.4 结构表征

采用 JSM－5600LV 型 SEM 观察 SiO_2 模板、PAN/SiO_2 复合物用 HF 处理前后的样品和 C/SiO_2 复合物用 HF 处理前后的样品形貌，即样品喷铂后在 5 kV 的加速电压下进行表面形貌表征；采用 PROTEGE460 E. S. P，Nicolet 型 FTIR 对样品进行红外光谱分析，KBr 压片；采用瑞士 Mehler-Toledo 公司的 TGA/SDTA 851e 型热重分析仪分析 PAN/SiO_2 复合物的分解规律，在 N_2 保护下，升温范围为室温～800 ℃，升温速率 10 ℃/min；采用英国的岛津/Kratos AXIS-ULTRA DLD 型多功能 X 射线光电子能谱(XPS)分析单纯的炭材料的成分，射线源为 Al K_α(Mono)，150 W(10 mA，15 KV)；采用 Rigaku D/max－1200 型粉末 XRD 在室温下测定单纯炭材料中炭的晶形，Cu K_α 辐射(λ=0.154 nm)，电流为 30 mA，电压为 40 kV，扫描范围 2θ=20°～80°；采用 JW－K 型比表面积及孔径分布测试仪(北京精微高博科学技术有限公司)对样品的比表面积进行分析，样品首先在真空下加热到 150 ℃并维持 4 h 以去除样品吸附的物质，然后在 77 K 下进行测定，用 BET 公式计算其比表面积。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

SiO_2 模板的形貌如图 2 所示。弯曲的 SiO_2 模板纳米薄层(厚度为 20～30 nm)的延伸构成了三维结构，互相连通的微米级大孔(1～2 μm)把该材料分割成一个个贯通的微小空间，可以设想在这个空间里，微尘颗粒被三维互穿的孔道结构阻挡，构成无尘环境；同时，微米的孔道具有很强的毛细管效应，所产生的吸附力远大于被吸附物自身的重力，可以被看作是微重力空间；从某种角度上，可以把微米级尺度的孔道看作为一个刚性的分散体系，能有效防止孔道内的物质发生凝聚与缔合，使被吸附的物质保持纳米尺度。当孔道内的聚丙烯腈溶液被蒸发时，聚合物大分子会受到吸附力的影响而在 SiO_2 薄层上均匀地沉积，实现纳米尺度的三维复合。图 3(a)的结构显示，PAN/SiO_2 复合物仍然保持原有的三维互穿的孔道结构，聚合物薄膜的表面

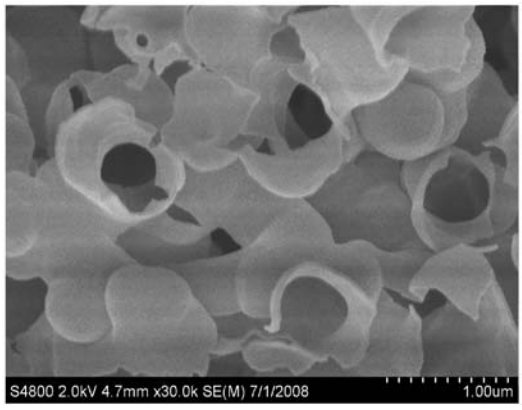

图 2 SiO_2 模板 SEM

Fig. 2 SEM images of SiO_2 template

非常光滑，从样品断面的状况可以判断 PAN 与 SiO_2 之间是紧密相连的，也就是说 SiO_2 薄层被两层 PAN 夹心，复合层的总厚度在 60～65 nm 之间。因此，根据 SiO_2 薄层的厚度可以推算 PAN 薄膜的厚度是 15～20 nm。用 HF 酸将复合物中的 SiO_2 除去，留下了单纯的 PAN 薄膜(图 3(b))，测出其厚度在 15～18 nm 范围，这与上面的推算结果相符，证明了 PAN/SiO_2/PAN 夹心结构的存在。由于缺乏 SiO_2 薄层的支撑，原来的 PAN 薄膜已经散开，所以整个形貌与图 3(a)有很大不同。这些结果表明，PAN 的成膜形貌受模板吸附作用的影响较大，很少受本身重力、空气流动以及湿度等因素的影响，这与在平面基底上的成膜情况有很大不同，而 PAN 薄膜的厚度差异应该与 SiO_2 薄层的曲率有关，曲率越大的地方，毛细管效应越强，PAN 薄膜的厚度会略有增加。

PAN/SiO_2 于 800 ℃炭化后得到 C/SiO_2 复合材料形貌如图 3(c)所示，PAN 炭化后其表面比较光滑，没有发现裂纹、褶皱、泡孔等缺陷，整体形貌与图 2 中 SiO_2 模板的相一致，说明在高温炭化过程中 PAN 被牢固地结合在 SiO_2 薄层上，无机模板具有较强的结构控制能力。可以看出该复合层的总厚度大约在 40～45 nm 之间，按照三层夹心结构推算，单层炭膜的厚度应为 7～9 nm，也就是说 PAN 膜经过高温炭化后其厚度大约要减少一半。为了能更好的观察到炭膜，用 HF 酸腐蚀 C/SiO_2 复合物，去掉 SiO_2 支撑结构，得到单纯炭膜的 SEM 照片(见图 3(d))，显然单纯的炭膜缺乏机械强度，在制样过程中容易破碎散开，无法看到其完整的三维结构，但是超薄炭膜的存在是可以肯定的。

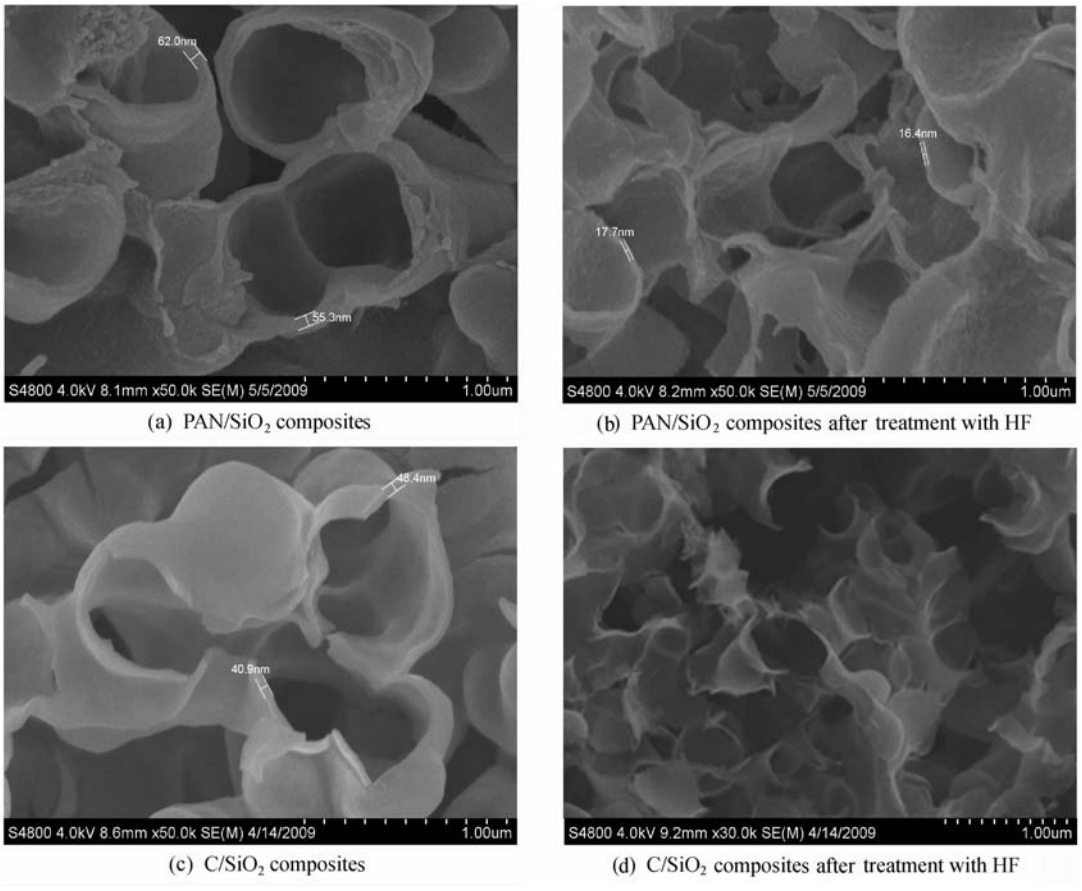

图 3　PAN/SiO_2 和 C/SiO_2 复合材料样品的 SEM

Fig. 3　SEM images of PAN/SiO_2 and C/SiO_2 template and composites

2.2　红外光谱分析

图 4 为 PAN/SiO_2 复合物在 HF 处理前和后的红外光谱图。其中 SiO_2 模板的吸收峰包括：800 cm^{-1}是 Si—O 的对称伸缩振动峰，1100 cm^{-1}是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰，1230 cm^{-1}是表面 Si—O—H 中 O—H 的弯曲振动吸收峰，SiO_2 超薄结构的表面羟基数量很多。当 PAN/SiO_2 复合材料用 HF 酸处理去除 SiO_2，剩下的主要是丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物，其中 2240 cm^{-1}是—C≡N 的伸展振动的特征吸收峰，1730 cm^{-1}是来自丙烯酸甲酯的羰基吸收峰，1450 cm^{-1}为高分子链上的 C—H 面内弯曲振动。复合物中的聚合物与单纯的聚合物的红外吸收峰相同，说明聚合物与 SiO_2 之间的相互作用应当是一种物理吸附。

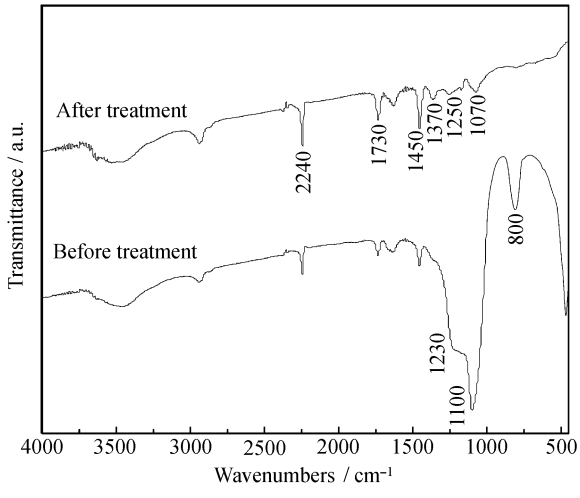

图 4　PAN/SiO_2 复合物在 HF 处理前后红外光谱图

Fig. 4　IR spectra of PAN/SiO_2 composites before and after treatment with HF

2.3　PAN/SiO_2 复合物的热重分析

PAN/SiO_2 复合物的热解结果如图 5 所示。差热曲线在 310 ℃处出现一个很强的放热峰，应该是在此温度下 PAN 发生环化反应生成—C═N—C═N 共轭结构而造成的，从放热峰的强度和峰形的尖锐可以判断该环化反应进行还是比较彻底的，这

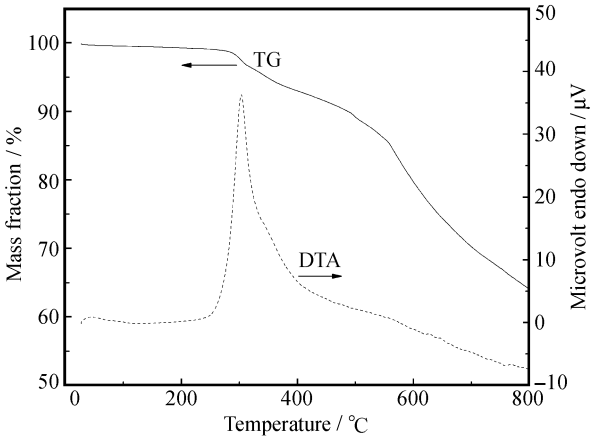

图 5 PAN/SiO_2 复合物差热曲线和热重曲线

Fig. 5 TG and DTA curves of PAN/SiO_2 composites

很可能与 PAN 的超薄结构有关，纳米级的 PAN 在高温下容易流动，分子间发生构象的调节能力比宏观尺度下的强，这有利于环化反应的顺利进行，对高质量炭膜的形成(SEM 观察结果)起到了重要的作用。一般来说利用 PAN 热解制备炭膜需要在较低的温度下进行预氧化，以提高 PAN 的稳定性[19]，而本文中 PAN 支撑在 SiO_2 薄层上，无需经过预氧化就可直接炭化，PAN 的环化温度也明显高于单纯的 PAN 基环化温度(约 270 ℃)[20]，说明其热稳定性因有机与无机材料的复合而有所提高。由热重曲线可知，从室温到 310 ℃范围内 PAN 无明显失重，说明 PAN 含有很少的小分子杂质；升温至 800 ℃时，复合物保留了 64%的质量，根据 PAN 在复合物中的含量推算，炭化过程中 PAN 失掉了约一半的重量，这也符合前面观察到的 PAN 薄膜厚度在热解后缩小近一半的结果。

2.4 纯炭 XPS 分析

C/SiO_2 复合物经 HF 酸处理后所得到的单纯炭材料的 XPS 结果如图 6 所示。可以看出，该材料含有的 C、N、O 三种原子的状态。C_{1S}图谱是一个拖尾的不对称峰，它可以分出四个单独的峰，说明碳原子存在四种不同的化学状态。284.4 eV 处的主峰应该是芳香结构中的碳原子，主峰旁边的 285.8 eV 处应该是临近氮原子中的碳，这两个峰的存在表明，该炭材料主要是以梯形共轭结构为主；位于 287.3 eV 的峰可认为是共轭结构上还存在氧原子造成的，说明在 800 ℃下的热解产物还没有达到全共轭状态；290.2 eV 处可认为 π-π^* 跃迁产生的振激(Shake-up)伴峰[21]。N_{1S}图谱中可以分出两个单峰，说明 N 原子有二种状态存在，其中 398.2 eV 处的峰可认为是梯形结构中—C ═N—上的氮原子，而 401.4 eV 处的峰则可认为是吡啶酮上的氮原子。O_{1S}图谱中呈现出连续的宽峰，这说明该材料有多种结合态的 O 原子，既有处在不同环境的单键氧，又有不同环境的双键氧。另外，O_{1S}峰在 535.3～536.1 eV 处有较明显的鼓包，说明该材料具有较强的吸附作用，能吸附空气中的氧，这一点与活性炭相似。该炭材料中 C、N 和 O 元素含量分别为 88.56%、6%和 5.44%。另外，XRD 结果表明，该炭膜是无定型结构，其在 800 ℃下的热解产物离完整的石墨结构尚有距离[22]。

2.5 炭膜厚度调节对复合材料性能的影响

当 PAN 与大孔 SiO_2 模板复合时，PAN 的含量

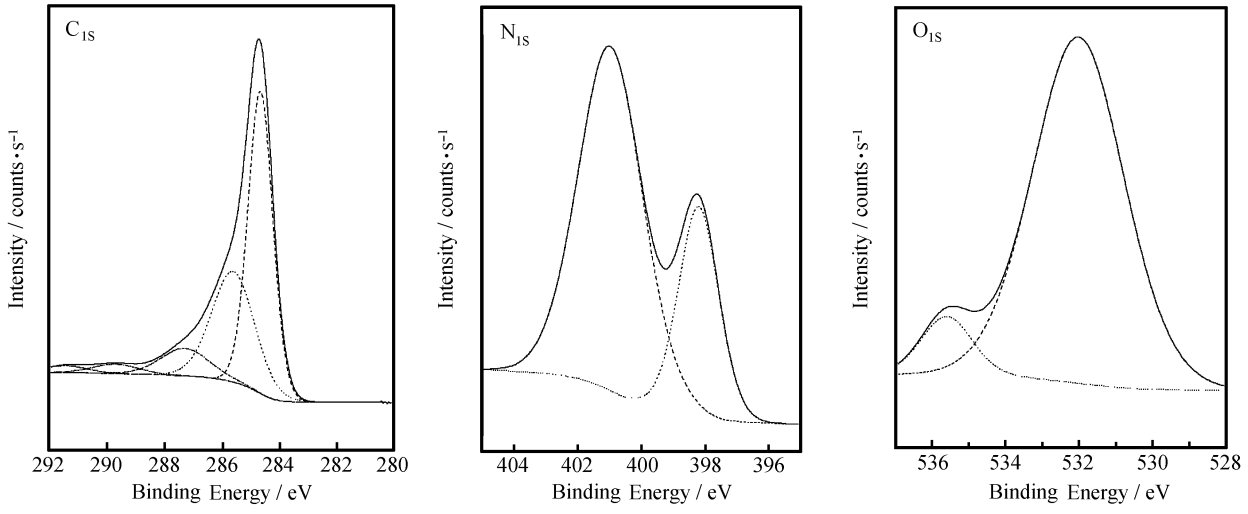

图 6 C/SiO_2 复合物经 HF 酸处理后得到的单纯炭材料的 XPS 谱

Fig. 6 XPS spectra of carbon material obtained by C/SiO_2 composites after treatment with HF

表 1　不同 PAN 含量的 PAN/SiO_2 复合物炭化产物的性质

Table 1　Properties of carbonized PAN/SiO_2 composites with different contents of PAN

Mass fraction of acrylonitrile /%	Coating times	Mass fraction of PAN in PAN/SiO_2/%	BET surface area of C/SiO_2 composite/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Average C film thickness*/nm	Volume resistance of C/SiO_2/(Ω · cm)
23	1	50.6	121±5	5.0	85±11
28	1	58.5	116±4	6.0	78±8
33	1	64.3	102±2	8.5	39±4
33	2	76.2	93±2	16.0	16±2

* The thickness of the carbon film was calculated with three layers structure of C/SiO_2/C.

影响复合物中 PAN 薄膜的厚度，进而影响 C/SiO_2 复合物中炭膜的厚度，PAN 的含量既可以通过丙烯腈的浓度来调节，也可以通过增加聚合次数来提高，这是模板制备法赋予的便利性。表 1 中列出了不同炭膜厚度的复合材料的性能，随着炭膜厚度的增加，材料的表观导电性也随之增强，以丙烯腈质量分数为 33%，聚合两次所得的 C/SiO_2 复合材料导电性能最佳，体积电阻约为 16 Ω · cm。从比表面积数据来看，SiO_2 模板的比表面积为 132 $m^2 \cdot g^{-1}$，复合上炭膜后材料的比表面积随炭膜厚度的增加而逐渐变小，这说明炭膜与 SiO_2 的复合是紧密的，中间不存在间隙，炭膜表面光滑致密，不存在微孔，因此对材料的表面积基本没有贡献，炭膜厚度的增大使复合材料的质量增加，比表面积下降。尽管炭膜的厚度不大，且其内部的共轭程度并不高，但是却能贡献出较好的导电性，这主要依赖于炭的成膜质量[23]。值得注意的是，炭膜的质量还与所用的聚合物有关，本试验中尝试用酚醛树脂代替聚丙烯腈进行炭化，发现材料在炭化过程中存在开裂现象，而且电导率不如聚丙烯腈的炭化结果，有可能是线型结构的聚丙烯腈在高温时通过弛豫时间来消除应力，从而避免裂纹的产生[24]，而交联结构的酚醛树脂缺乏流动性，在炭化过程中容易产生应力而导致复合结构的破坏，炭的成膜质量也同时受到影响。由此可见，孔道毛细管效应对聚合物形貌的控制还需要聚合物本身的流动性加以配合。

4　结　论

（1）具有三维超薄结构的大孔 SiO_2 材料可以作为新型炭复合材料的模板，该 SiO_2 材料的超强毛细管效应和结构导向作用控制了负载的 PAN 和炭膜的形貌，并形成三层夹心结构，此大孔 SiO_2 材料的三维超薄结构有利于纳米功能材料的原位制备。

（2）C/SiO_2 复合材料的表观导电率依赖于炭膜的成膜质量和炭膜厚度，热解过程中聚合物的弛豫时间越长对炭的成膜质量有利，炭膜的厚度可通过丙烯腈的浓度和聚合的次数来控制，当聚合溶液中丙烯腈质量分数为 33%时，经过两次原位聚合，得到的 C/SiO_2 复合材料的体积电阻为 16 Ω · cm，炭膜的平均厚度为 16 nm，比表面积约为 93 $m^2 \cdot g^{-1}$。

参考文献：

[1] Tin P S, Chung T S, Liu Y, et al. Separation of CO_2/CH_4 through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide [J]. Carbon, 2004, 42(15): 3123-3131.

[2] 徐　斌，彭　璐，王国庆，等. 高功率超级电容器用介孔炭电极材料 [J]. 电化学，2009，15(1)：9-12.
Xu Bin, Peng Lu, Wang Guoqing, et al. Mesoporous carbon for high power supercapacitors [J]. Electrochemisty, 2009, 15(1): 9-12.

[3] Chai G, Yoon S B, Kang S, et al. Ordered uniform porous carbons as a catalyst support in a direct methanol fuel cell [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2/3): 823-826.

[4] Yu J S, Kang S, Yoon S B, et al. Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 9382-9383.

[5] 袁爱军，查庆芳，李兆丰，等. 天然气储存用多孔炭的研究Ⅲ：成型多孔炭储存天然气的研究 [J]. 炭素技术，2003，23(2)：1-4.
Yuan Aijun, Zha Qingfang, Li Zhaofeng, et al. Study of porous carbons for storage of natual gas Ⅲ: Storage of natural gas in shaped porous carbons [J]. Carbon Techniques, 2003, 23(2): 1-4

[6] 郑经堂，张引枝，王茂章. 多孔炭材料的研究进展及前景 [J]. 化学进展，1996，8(3)：241-250.
Zheng Jingtang, Zhang Yinzhi, Wang Maozhang. The study progress and prospect of porous carbon materials [J]. Progress in Chemisty, 1996, 8(3): 241-250.

[7] 姚七妹，谭 镇，周 颖. 模板法制备多孔炭材料的研究进展[J]. 炭素技术，2005，24(4)：15-20.
Yao Qimei，Tan Zhen，Zhou Ying，et al. Advances in template synthesis of porous carbon materials [J]. Carbon Techniques，2005，24(4)：15-20.

[8] Kyotani T，Nagai T，Inoue S，Tomita A. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite Nanochannels [J]. Chem Mater，1997，9(2)：609-615.

[9] Ryoo R，Joo S H，Kruk M，Jaroniec M. Ordered mesoporous carbons [J]. Adv Mater，2001，13(9)：677-681.

[10] Lee J，Kim J，Hyeon T. A facile synthesis of bimodal mesoporous silica and its replication for bimodal mesoporous carbon [J]. Chem Commun，2003，1：1138-1139.

[11] Soo H J，Hee Y H，Sun K H，et al. Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nano-template [J]. Carbon，2004，42：2073-2080.

[12] Kim M，Yoon S B，Sohn L C，et al. Synthesis and characterization of carbon and polymer capsules with hollow macroporous core and mesoporous shell structures [J]. Microporous and Mesoporous Materials，2003，63：1-9.

[13] 王永刚，闵振华，曹 敏，等. 加热条件对炭泡沫材料孔结构和性能的影响 [J]. 新型炭材料，2009，24(4)：321-326.
Wang Yonggang，Min Zhenhua，Cao Min，et al. Effect of heating conditions on pore structure and performance of carbon foams [J]. New Carbon Materials，2009，24(4)：321-326.

[14] Aldo J G，Robert B，Maria A O. Preparation，characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol)/porous silica glass nanocomposites：Novel route to carbon template [J]. Carbon，2002，40：2413-2422.

[15] Strano M S，Zydney A L，Barth H，et al. Ultrafiltration membrane synthesis by nanoscale templating of porous carbon [J]. Journal of Membrane，2002，198：173-186.

[16] Zhang Ruifeng，Zhang Lele. Preparation of 3D skeletal polymer via control of reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ethylene glycol) blends [J]. Polymer Bulletin，2008，61：671-677.

[17] Zhang Ruifeng，Long Nengbing. Preparation of 3D SiO_2 ultrathin structure via templating method [J]. Thin Solid Films，2009，517：6677-6680.

[18] 龙能兵，张瑞丰. 大尺寸 TiO_2/SiO_2 大孔材料的制备及光降解性能[J]. 无机化学学报，2009，25(7)：1153-1158.
Long Nengbing，Zhang Ruifeng. Preparation and photo-degradation of large-sized TiO_2/SiO_2 macroporous materials [J]. Chinese J Inorg Chem，2009，25(7)：1153-1158.

[19] 沈曾民. 新型碳材料 [M]. 北京：化学工业出版社，2003.

[20] 邱英华，王同华，宋成文. 聚丙烯腈基炭膜制备及结构变化的研究 [J]. 化工新型材料，2004，32(8)：37-40.
Qiu Yinghua，Wang Tonghua，Song Chengwen. Study on preparation and structure change of carbon membrane with polyacrylonitrile precursor [J]. New Chemical Materials，2004，32(8)：37-40.

[21] Hueso J L，Espin S J P，Caballero A，et al. XPS invetigation of the reaction of carbon with NO，O_2，N_2 and H_2O plasmas [J]. Carbon，2007，45(1)：89-96.

[22] 尹 健，张红波，熊 翔，等. 不同预制体结构炭/炭复合材料烧蚀性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(1)：40-44.
Yin Jian，Zhang Hongbo，Xiong Xiang，et al. Ablation performance of C/C composites with different preforms [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(1)：40-44.

[23] Song Weili，Cao Maosheng，Hou Zhiling，et al. High dielectric loss and its monotonic dependence of conducting-dominated multiwalled carbon nanotubes/silica nanocomposite on temperature ranging from 373 to 873 K in X-band [J]. Applied Physics Letters，94(23)：233110-233113.

[24] Cao Maosheng，Song Weili，Hou Zhiling，et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties，electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites [J]. Carbon，2010，48(3)：788-796.