高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

宏观尺寸单晶多孔材料

刘少芳，谢　奎
（上海交通大学机械与动力工程学院，上海 200240）

摘要　多孔材料和单晶材料在现代科学技术中均具有重要应用价值. 若能在宏观尺寸单晶中引入孔隙，有望获得兼具开放孔结构和连续单晶骨架的新型材料，即宏观尺寸单晶多孔材料. 其连续单晶骨架保持长程有序晶体结构，可有效减少晶界对传输过程和结构稳定性的影响，同时孔隙结构可提供传质通道和可接触内表面. 然而，传统晶体生长过程通常趋向于致密化，孔隙往往被视为夹杂或缺陷，因此在单晶中可控引入孔结构仍面临本征挑战. 本文围绕基于“固-固相变”的晶格重构策略展开综述，重点讨论高密度单晶母相经特定组分脱除、晶格重排和相变界面迁移后，原位转化为低密度目标相单晶骨架并形成孔隙结构的基本机制. 进一步结合二氧化钛和二氧化铈等典型氧化物体系，分析了母相晶向、组成、相对密度变化和热处理条件对晶面取向、孔隙率、孔径及表面结构的调控作用. 最后，以光电化学能源转化为例，探讨了连续单晶骨架、三维连通孔道和可调缺陷结构之间的协同效应，并展望了该类材料在电子-声子输运解耦、同位素分离等结构敏感型功能过程中的潜在应用前景.

关键词　单晶-多孔材料；单晶结构；多孔结构；固-固相变
中图分类号　O614　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260187

Macroscopic Porous Single-crystalline Materials

LIU Shaofang，XIE Kui*
（*School of Mechanical Engineering*，*Shanghai Jiao Tong University*，*Shanghai* 200240，*China*）

Abstract　Porous materials and single crystals both hold significant application value in modern science and technology. Introducing porosity into macroscopic single crystals offers a promising route to a new class of materials that combine an open porous architecture with a continuous single-crystalline skeleton，namely macroscopic porous single crystal（PSC）. In PSC，the continuous single-crystalline skeleton maintains long-range crystallographic order and effectively reduces grain-boundary effects on transport processes and structural stability，while the porous architecture provides mass-transport channels and accessible internal surfaces. However，conventional crystal growth processes generally tend toward densification，and pores are usually regarded as inclusions or defects. Therefore，the controllable introduction of porous structures into single crystals remains a fundamental challenge. This review focuses on lattice reconstruction strategies driven by solid-solid phase transformations. We discuss the basic mechanism by which a high-density single-crystalline mother phase is transformed *in situ* into a low-density target single-crystalline skeleton through selective component removal，lattice rearrangement，and phase-boundary migration，accompanied by pore formation. Using typical oxide systems such as TiO_2 and CeO_2 as examples，we further analyze how the crystallographic orientation，composition，relative density variation，and heat-treatment conditions of the mother phase regulate the facet orientation，porosity，pore size，and surface structure of the resulting PSC. Finally，with photoelectrochemical energy conversion as a representative application，we discuss the synergistic effects of the continuous single-crystalline skeleton，three-dimensionally interconnected pore channels，and tunable defect structures. We also outline future

收稿日期：2026-05-07. 网络首发日期：2026-05-26.
联系人简介：谢　奎，男，博士，教授，主要从事同位素分离材料化学方面的研究. E-mail: xiekui@sjtu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22325506)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22325506).

opportunities for these materials in structure-sensitive functional processes, including electron-phonon transport decoupling and isotope separation.

Keywords Porous single-crystalline material; Single-crystalline structure; Porous architecture; Solid-solid phase transformation

多孔材料是一类由连续固体骨架与孔隙共同构成的功能材料，可在降低密度的同时显著提升比表面积与传质效率，因此在催化、分离及能源转化与储存等领域长期占据核心地位[1~3]. 与致密固体相比，孔隙的引入能够显著降低材料密度，并通过增加可接触表面积和构建传质通道，改善材料在吸附、分离、催化及能量转化过程中的界面反应行为. 尤其对于涉及气体、液体或离子扩散的反应体系，孔结构的连通性、孔径分布和孔隙率往往直接影响反应物进入、产物排出以及活性位点利用效率. 因此，孔隙并非简单的结构缺陷，而是可以被主动设计的功能结构单元.

与多孔材料强调孔结构不同，单晶材料的核心特征在于其组成单元在三维空间中保持长程有序排列. 由于晶体内部不存在晶粒取向差异和晶界阻隔，单晶材料通常具有更连续的结构骨架和更清晰的晶面取向特征[4,5]. 这种结构有序性有助于降低晶界散射和界面缺陷带来的不利影响，使单晶材料在光电转换、电子器件、催化和能量存储等领域具有重要研究价值. 同时，单晶材料结构相对明确，也常被用作研究表面结构、缺陷状态和本征传输行为的模型体系.

然而，多孔材料与单晶材料的结构优势在传统材料体系中往往难以同时实现. 常规多孔材料通常依赖颗粒堆积、相分离、模板去除或烧结等方法获得孔结构，其固体骨架多为多晶、纳米晶或非晶状态，材料内部不可避免地存在晶界、颗粒接触界面或局部结构不连续. 这些结构特征虽然有利于形成较高比表面积，却可能削弱电荷传输、降低结构稳定性，并增加对本征构效关系分析的复杂性. 相反，传统单晶材料具有连续有序的晶格结构和无晶界骨架，但其生长过程通常趋向于形成致密晶体，孔隙往往被视为夹杂或缺陷而需要消除[6~8]. 因此，单晶材料虽然具有良好的结构完整性和传输优势，却通常缺少足够的开放表面和内部传质通道.

因此，如何在保持单晶长程有序结构的同时引入可调控孔隙网络，已成为多孔材料与晶体材料交叉领域中的关键问题. 该问题的难点在于，孔隙的形成通常伴随局部物质移除、体积收缩或结构重排，而这些过程很容易导致骨架断裂、多晶化或晶界生成. 换言之，构筑宏观尺寸单晶多孔材料不仅需要解决“孔隙从何而来”的问题，还需要回答“新生成的固体骨架为何能够保持统一晶体取向”以及“孔隙率、孔径和晶面取向能否被有效调控”等问题.

为解决多孔性与单晶性难以兼容的问题，宏观尺寸单晶多孔(Porous single crystal, PSC)材料近年来受到关注[9~16]. 这类材料旨在将连续单晶骨架与开放孔隙结构结合起来，从而同时利用单晶结构的取向连续性和多孔结构的传质优势. 然而，如何在形成孔隙的同时保持骨架的单晶取向连续性，仍是该类材料构筑中的核心问题. 近年来，基于固-固相变的晶格重构策略为解决这一问题提供了有效途径. 该策略通常以宏观尺寸单晶母相为前驱体，通过特定组分脱除、元素置换、晶格重排和相变界面迁移，实现目标相单晶骨架与孔隙结构的协同形成[17~31]. 本文将首先界定宏观尺寸单晶多孔材料的基本概念和结构特征，随后讨论基于固-固相变的晶格重构方法学，并结合TiO_2和CeO_2等典型氧化物体系分析其形成机制、微结构调控及在光电化学能源转化等领域中的应用前景.

1 宏观尺寸单晶多孔材料的概念与结构特征

宏观尺寸单晶多孔材料是指在毫米至厘米尺度整体材料中，同时具有内部孔隙结构和连续单晶骨架特征的一类多孔材料. 其结构由孔隙相和固体骨架共同组成：孔隙相提供传质通道和可接触的内表面，固体骨架则在较大尺度上保持统一晶体取向和长程有序结构. 因此，PSC材料既不同于普通致密单晶材料，也不同于由多晶颗粒堆积形成的传统多孔材料[15,32].

从晶体学角度看，PSC材料的单晶性主要体现在连续固体骨架中. 尽管材料内部存在大量孔隙，但孔隙周围的骨架仍可保持一致的晶格取向，晶体的长程有序结构在固体区域中得以延续. 与此同

时，孔隙区域本身不含原子周期排列，因此不具有晶体周期性．换言之，PSC并不是传统意义上完全致密、连续的单晶，而是一类具有单晶骨架的多孔材料[9]．其结构特征可概括为：结构有序性保留在骨架中，而孔隙提供开放空间和内表面．

与传统多孔材料相比，PSC的独特性不在于简单引入孔隙，而在于孔结构存在于连续单晶骨架之中．常规多孔材料通常通过模板去除、颗粒堆积、相分离或烧结等方法制备，其骨架多为多晶、纳米晶或非晶状态，材料内部往往存在晶界、颗粒接触界面和局部结构不连续．这些结构虽然有利于形成较高比表面积，但可能影响电荷、离子或物质在骨架中的连续传输．PSC则在保持孔结构的同时减少了晶界影响，使其兼具孔道传质和单晶骨架传输的结构特点．

与致密单晶相比，PSC的主要区别在于其内部引入了可利用的孔隙网络．致密单晶通常具有较高的结构完整性和较明确的晶面取向，但比表面积有限，反应物难以进入材料内部．对于催化、电化学和光电化学等界面主导过程，仅依赖外表面的致密单晶往往难以充分发挥材料活性．PSC通过在单晶骨架中构筑三维连通孔道，增加了可接触表面积，并为反应物扩散和产物释放提供路径，从而拓展了单晶材料在界面反应体系中的应用空间．

PSC也不同于多晶多孔体．多晶多孔体虽然同样可以具有宏观块体形貌和连通孔结构，但其骨架由多个不同取向的晶粒组成，晶粒之间存在晶界．PSC的关键判据在于：孔隙周围的连续骨架在跨越孔道后仍保持统一晶体取向，并且无明显由晶粒堆积造成的晶界．因此，判断一种材料是否属于PSC，不能仅凭SEM观察到孔结构，还需要结合XRD、SAED、HRTEM等晶体学表征确认其骨架单晶性．

综上，PSC可视为介于传统多孔材料和致密单晶之间的新型结构形态．其核心特征在于以连续单晶骨架提供取向一致的传输路径，并以连通孔隙网络提供传质通道和界面反应空间．这种“单晶骨架-连通孔隙”的协同结构，使其在能源转化、电化学储能和同位素分离等结构敏感型过程中具有重要研究价值[33~38]．

2　单晶中引入孔隙的本征挑战：传统生长方法的局限

晶体生长本质上是原子、离子或分子等组成单元由母相向固相晶格中迁移、排列并固定的过程．在这一过程中，组成单元按照特定晶体结构在三维空间中形成周期性有序排布．对于传统单晶生长，高质量的晶体通常要求晶格连续、取向一致、缺陷较少且内部致密．因此，晶体生长过程往往具有填充空隙和降低结构缺陷的趋势．孔隙的存在意味着局部晶格连续性被中断，可能引起应力集中、光散射、载流子散射或局部化学不稳定，因而在传统单晶材料中通常被视为需要避免的夹杂、包裹体或内部缺陷．

液-固和气-固相变是传统单晶制备中常见的生长路径，包括熔体生长、溶液生长、助熔剂法、气相沉积和升华生长等．在液-固生长过程中，晶体由液相母体中逐渐析出，生长单元在固-液界面有序附着并推动界面迁移；在气-固生长过程中，气相物种经吸附、扩散和成核后进入晶格或形成外延层．无论是哪类过程，为获得高质量单晶，通常都需要控制成核位置、界面推进和缺陷形成，尽量避免气泡卷入、溶剂残留、第二相夹杂和多晶沉积．因此，这些传统晶体生长方法更倾向于形成致密连续的单晶，而不是在晶体内部主动构筑稳定、连通且可控的孔结构．

与单晶生长相反，传统多孔材料制备方法通常以引入孔隙为目标，如粉体烧结、模板去除、造孔剂分解、相分离或颗粒堆积等．这些方法能够较容易地获得较高孔隙率和较大比表面积，但其固体骨架往往由大量晶粒、纳米颗粒或非晶相组成，晶粒之间存在取向差异、晶界和颗粒接触界面．换言之，常规多孔制备方法解决了“如何形成孔隙”的问题，却难以同时保证宏观骨架的单晶取向一致性．从宏观尺寸单晶多孔材料的结构要求来看，仅有孔隙并不充分，关键还在于孔隙周围的连续骨架能否保持单晶特征．

另一种直观思路是对致密单晶进行后处理刻蚀或腐蚀，以在单晶中引入孔道．然而，这类方法通常更容易在表面或近表层形成粗糙结构、沟槽或局部孔洞，难以在毫米至厘米尺度单晶内部构筑均匀

的三维连通孔网络. 更重要的是, 强刻蚀或腐蚀过程可能破坏晶格完整性, 引入裂纹、缺陷甚至发生局部多晶化. 因此, 单纯依赖后刻蚀方法通常难以同时满足“内部连通孔隙”和“连续单晶骨架”两个要求.

由此可见, 多孔性和单晶性在传统制备逻辑中存在内在矛盾. 多孔性的形成通常依赖物质移除、模板占位、相分离或颗粒堆积, 这些过程容易带来结构不连续和多晶骨架; 而单晶性的维持则要求晶格取向连续、界面有序推进和缺陷受控. PSC制备的难点并不只是形成孔隙, 而是在形成孔隙的同时维持骨架的单晶连续性. 因此, 构筑宏观尺寸单晶多孔材料需要一种不同于传统晶体生长和常规多孔材料制备的新方法: 它应能够在保持宏观形貌和晶体取向连续性的同时, 通过受控组分迁移或相变过程在单晶内部原位生成孔隙. 基于固-固相变的晶格重构策略正是在这一背景下发展起来的.

3 基于固-固相变的晶格重构生长方法学

基于固-固相变的晶格重构策略为PSC的构筑提供了不同于传统晶体生长和常规多孔材料制备的方法学. 为突出该策略的特点, 表1对传统液-固/气-固单晶生长、常规多孔材料制备、致密单晶后刻蚀以及固-固相变晶格重构策略进行了比较. 传统单晶生长方法有利于获得晶格连续、取向一致的致密单晶, 但其生长过程通常趋向致密化, 难以在晶体内部主动构筑三维连通孔网络; 常规多孔材料制备方法容易形成较高孔隙率和连通孔结构, 但其骨架多为多晶、纳米晶或非晶状态, 难以保持宏观尺度上的统一晶体取向; 致密单晶后刻蚀方法可在表面或近表层引入孔洞或粗糙结构, 但通常难以形成贯穿宏观单晶内部的均匀孔隙网络, 并可能破坏晶格完整性. 相比之下, 固-固相变晶格重构策略以宏观尺寸单晶母相为前驱体, 通过选择性组分脱除、相变界面推进和晶格重构, 在保持整体形貌和取向继承的同时原位生成孔隙结构, 从而为宏观尺寸单晶多孔材料的构筑提供了更具针对性的途径.

Table 1 Comparison of conventional single-crystal growth, porous-material fabrication, and solid-solid phase-transformation-induced lattice reconstruction strategies

Method	Typical route	Advantage	Limitation	Retention of single-crystalline skeleton	Formation of 3D interconnected pore
Liquid-solid/gas-solid single-crystal growth	Melt, solution, and vapor growth	High-quality dense single crystal	Difficult to introduce internal interconnected pores	Relatively easy	Relatively difficult
Conventional porous-material fabrication	Templating, sintering, and phase separation	High porosity and specific surface area	Skeletons are typically polycrystalline, nanocrystalline, or amorphous	Relatively difficult	Relatively easy
Post-etching of single crystals	Chemical and electrochemical etching	Surface roughening and pore formation	Limited pore penetration; possible lattice damage	Partially retained	Limited
Solid-solid transformation-driven lattice reconstruction	KTP-TiO_2, $CeBr_3$/$CePO_4$-CeO_2 etc.	Coupled phase transformation, pore formation, and orientation inheritance	Depends on precursor design, transformation kinetics, and lattice matching	Relatively easy	Relatively easy

图1为基于固-固相变晶格重构构筑PSC的示意图. 该策略通常以宏观尺寸单晶母相为前驱体, 在特定温度和气氛条件下诱导母相中特定组分发生选择性脱除或元素置换. 随着组分迁移和相变界面的持续推进, 母相中保留下来的骨架元素发生局部配位重排, 并在母相晶格约束下形成具有取向继承关系的目标相骨架. 与此同时, 组分脱除以及母相/目标相之间的相对密度变化为孔隙形成提供空间来源, 最终得到兼具连续单晶骨架和三维连通孔结构的宏观尺寸单晶多孔材料.

由图1可见, 构筑PSC的关键并不只是形成孔隙, 而是在孔隙生成过程中同时维持固体骨架的取向连续性. 固-固相变晶格重构策略的优势正在于, 它利用单晶母相提供初始晶体取向和宏观形貌基

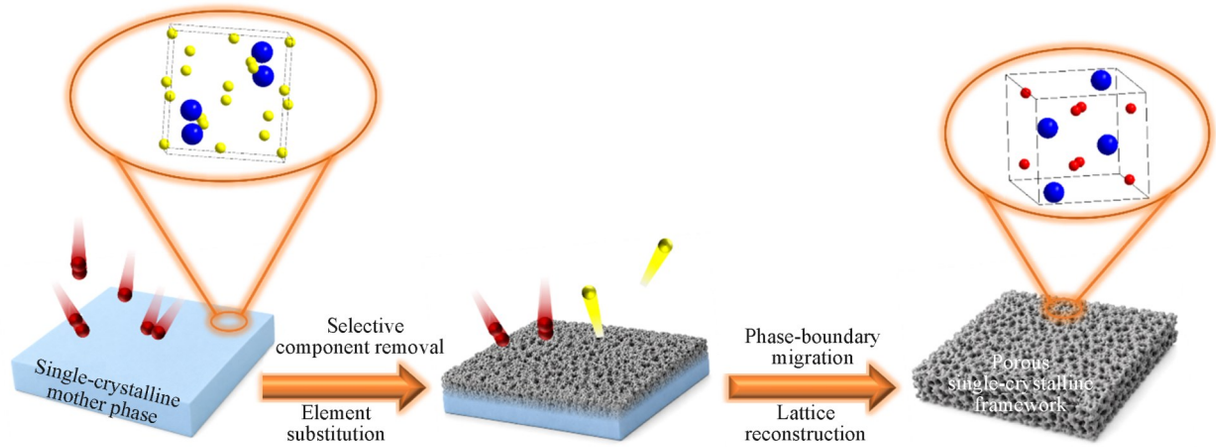


Fig. 1 Schematic illustration of the formation of macroscopic porous single-crystalline materials *via* solid-solid phase-transformation-driven lattice reconstruction

A single-crystalline mother phase undergoes selective component removal or element substitution, followed by phase-boundary migration and lattice reconstruction, ultimately forming a porous single crystal with a continuous single-crystalline skeleton and interconnected pores.

础，通过母相中特定组分的迁移或脱除产生孔隙，并依靠母相与目标相之间的晶体学关联实现目标相骨架的取向继承. 由此，物相转化、孔隙形成和单晶骨架重构可以在同一固体转化过程中协同实现. 该策略的起点是单晶母相设计. 理想的单晶母相应该同时满足几个条件：首先，母相应能够以宏观尺寸单晶形式获得，从而为最终PSC的整体尺寸和形貌提供基础；其次，母相中应包含目标相所需的主要骨架元素，使目标相能够在原位转化过程中由母相晶格重构而来；再次，母相中应含有可在特定条件下脱除或置换的组分，为孔隙形成提供空间来源；最后，母相与目标产物之间应具有一定晶体学关联，以保证新相成核和生长过程中的取向继承. 若缺少这些条件，固-固转化可能只产生多晶粉化、表面腐蚀或普通多孔体，而难以形成真正意义上的单晶多孔.

在晶格重构过程中，特定组分的脱除是孔隙形成的直接物质基础. 高温、真空、低氧分压、氧化、还原或氨化等条件均可改变母相中元素的迁移和稳定状态，使部分组分离开晶格或被外来元素置换. 随着这些组分被移除，母相内部原先被其占据的空间不再完全由新相填充，逐渐产生局部空隙. 同时，剩余骨架元素通过配位重排形成新的晶体结构，从而避免材料完全坍塌. 由此，组分脱除与晶格重构并不是两个孤立过程，而是共同决定孔结构和骨架连续性的耦合过程.

母相与目标相之间的相对密度变化进一步决定了孔隙率的形成. 若高密度母相转化为低密度目标相，并且材料宏观体积在相变前后基本保持，则固体骨架所占体积分数降低，剩余空间可表现为孔隙. 因此，孔隙率可以通过母相组成、目标相密度以及可脱除组分比例进行调节. 与外加模板法不同，固-固相变晶格重构策略中的孔隙来源于母相内部的组成变化和密度差异，因而具有原位生成的特点.

晶格重构是该方法学的核心. 组分脱除后，母相中保留下来的骨架元素并非简单残留或无序聚集，而是在局部配位环境变化的驱动下重新连接，形成目标相的结构单元. 随后，目标相晶核在母相表面或内部形成，并在相变界面推进过程中逐渐连通，最终构成贯穿材料的单晶骨架. 该过程不同于普通刻蚀或腐蚀，因为目标相骨架并不是在已有孔洞表面被动保留，而是在母相晶格基础上通过结构重排和相变生长形成.

PSC与普通多晶多孔体的根本区别在于其骨架保持统一晶体取向. 要实现这一点，新相不能在母相中随机成核，而应受到母相晶格的取向约束. 当母相与目标相之间存在合理的晶格匹配关系时，新相晶核可以沿特定晶面外延形成. 随着相变界面向母相内部推进，后续生成的新相继承已有晶核的取向，从而避免大量随机晶粒和晶界的产生. 由此，材料虽然内部具有孔隙，但孔隙周围的固体骨架仍能保持单晶特征.

固-固相变并非瞬时完成，而是伴随相变界面的连续迁移．通常情况下，母相表面或近表层首先发生组分脱除，形成局部缺陷域或亚稳态骨架结构；随后目标相晶核在这些区域形成，并与母相之间建立取向关系．随着温度、气氛和化学势持续作用，新相/母相界面逐渐向晶体内部推进．界面前沿发生组分迁移和晶格重排，界面后方则形成目标相单晶骨架和孔隙网络．正是这种“界面推进-组分脱除-晶格重构”的协同过程，使宏观单晶母相能够逐步转化为单晶多孔材料．

晶格重构过程对制备条件高度敏感．温度决定组分扩散、脱除和相界面迁移速率，是影响孔径和转化程度的关键参数；保温时间影响相变是否充分以及孔道是否发生粗化；气氛则决定母相中元素的价态变化、阴阳离子置换和挥发组分的迁移方式．因此，PSC的生长不是单一热处理过程，而是由温度、时间、气氛和化学势共同控制的固体化学转化过程．

综上，基于固-固相变的晶格重构生长方法学可概括为：选择合适的宏观尺寸单晶母相，在特定温度和气氛下诱导组分脱除或元素置换，利用母相与目标相之间的密度差和晶体学关联，使新相在界面迁移过程中实现取向继承和骨架重构，最终形成兼具三维连通孔隙和连续单晶骨架的宏观尺寸单晶多孔材料．该方法学为后续调控PSC的晶面取向、孔隙率、孔径和表面结构提供了基础．

4　典型体系与形成机制

基于固-固相变的晶格重构策略为宏观尺寸单晶多孔材料的构筑提供了有效路径．该策略的核心在于：以具有特定组成和晶体取向的单晶母相为出发点，通过受控组分脱除、晶格重排和相变界面推进，使母相在宏观形貌基本保持的同时转化为低密度目标相单晶骨架，并在转化过程中原位形成孔隙结构．为说明这一方法学的可行性和调控规律，本节选取本课题组前期报道的TiO_2和CeO_2两类典型氧化物体系进行讨论[14,15]．其中，$KTiOPO_4$(KTP)单晶向PSC TiO_2的转化主要用于阐明晶格重构与孔隙形成的基本过程；$CeBr_3$，$CePO_4$等Ce基单晶母相向PSC CeO_2的转化则进一步展示了母相晶向、组成和制备条件对晶面取向、孔隙率、孔径及表面结构的调控作用．

4.1　KTP单晶转化为PSC TiO_2的晶格重构与孔隙形成

KTP单晶是制备PSC TiO_2的典型母相．KTP可通过成熟的晶体生长方法获得宏观尺寸单晶，为最终PSC TiO_2保持整体形貌和尺寸提供基础[39,40]．同时，KTP晶格中含有Ti-O结构单元，可作为TiO_2骨架形成的元素来源；K、P等组分在高温、真空或特定气氛下能够从母相晶格中脱除，为孔隙形成提供空间来源[14]．因此，KTP在该体系中并非简单的牺牲模板，而是同时提供目标相骨架元素、可脱除组分和晶体取向约束的单晶母相．在本课题组前期工作中，KTP单晶可被加工为30 mm×30 mm×0.5 mm的片状母相，并在600~1000 ℃、一定氧分压条件下发生固-固相变，最终转化为宏观尺寸基本保持的PSC TiO_2整料[14,15]．实物照片显示转化前后材料的宏观尺寸基本一致，说明该过程不是粉体烧结或外部沉积，而是在单晶母相内部发生的原位相变和晶格重构．

KTP向TiO_2的转化首先表现为母相晶格中特定组分的脱除．图2计算结果表明，KTP中K和O相关缺陷的形成能较低，有利于组分脱除并触发后续晶格重构．这一转化同时建立在母相结构有序性和宏观形貌得以保持的基础上，a轴取向KTP基底、其表面生长的PSC TiO_2薄层及最终形成的PSC TiO_2整料均表现出明显的择优取向，且转化后整料仍保持30 mm×30 mm×0.5 mm的宏观尺寸[图3(A)]．SEM、STEM及SAED结果进一步证实，(100)KTP薄片具有连续且取向一致的单晶结构[图3(B)和(C)]；室温原位HRTEM显示，P，Ti，O和K原子在母相中保持规则的周期性排列[图3(D)]．随着温度由650 ℃升高至750和850 ℃，K，P和O等组分逐渐迁移或脱除，母相晶格中的局部缺陷域随之形成并不断扩展[图3(E)~(G)]．然而，组分脱除并未导致Ti—O骨架无序坍塌，残留的Ti—O配位单元通过局部重排形成仍具有一定周期性的亚稳态骨架[图3(H)][14]，为后续目标相晶核的形成和取向继承提供了结构基础．

在亚稳态Ti-O骨架形成之后，TiO_2晶核首先在KTP表面或近表层形成，并受到母相晶格的取向约束，而非随机成核．图3(I)表明，TiO_2与KTP特定晶面之间存在合理的外延关系，其晶格失配约为

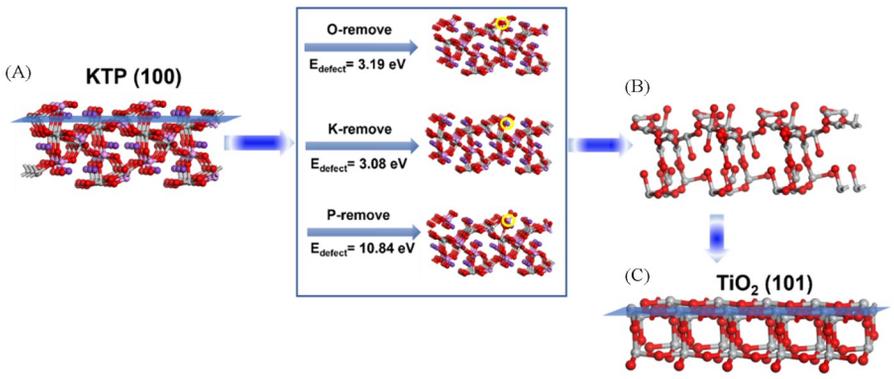


Fig. 2 Calculated energies for the transformation process of KTP to PSC TiO_2[14]

(A) Defect formation energies(E_{defect}) for various configurations on the pristine KTP(100) surface; (B) Ti-O framework configurations containing P, K, and O defects; (C) anatase TiO_2(101) surface.

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

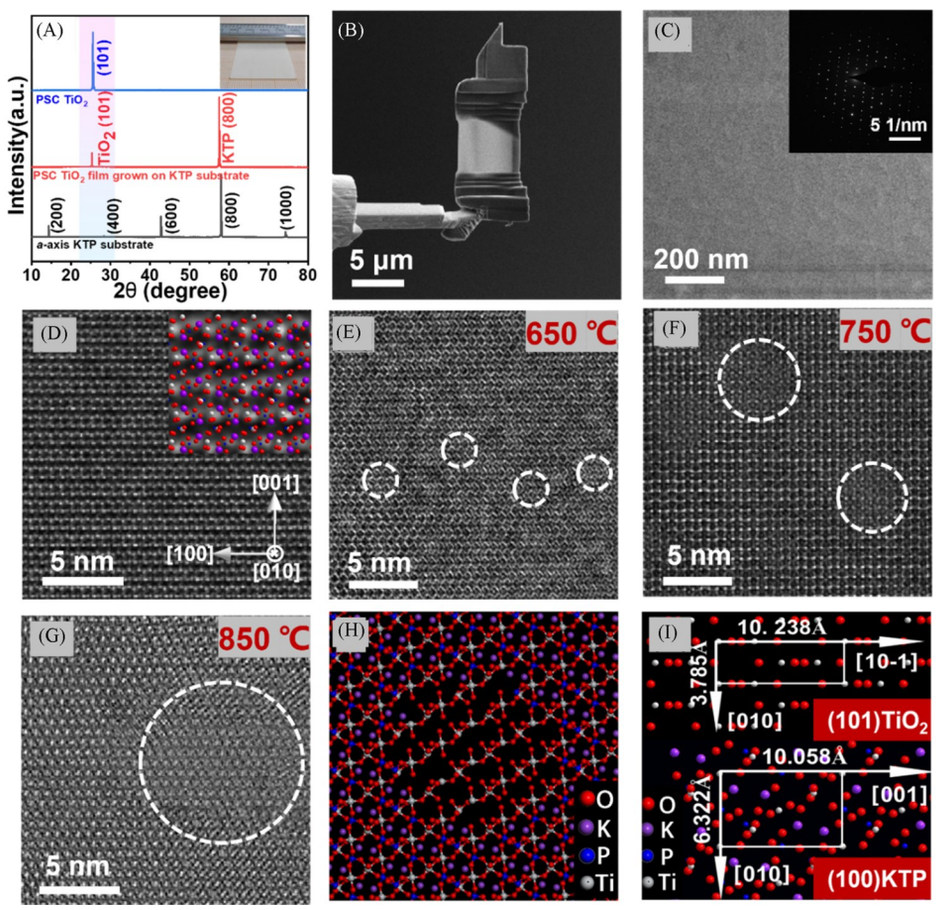


Fig. 3 Structural evolution from KTP to PSC TiO_2 revealed by *in situ* TEM, showing atomic-scale changes and pore formation at different temperatures[14]

(A) Schematic illustration of the lattice reconstruction from (11-20)-oriented $CeBr_3$ to (200)-oriented CeO_2; (B) SEM image and corresponding XRD pattern of the resulting (200)-oriented CeO_2 single crystal; (C) corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern; (D) schematic illustration of the lattice reconstruction from (0001)-oriented $CeBr_3$ to (220)-oriented CeO_2; (E) SEM image and corresponding XRD pattern of the resulting (220)-oriented CeO_2 single crystal; (F) corresponding SAED pattern; (G) schematic illustration of the lattice reconstruction from (1-100)-oriented CeBr3 to (111)-oriented CeO_2; (H) SEM image and corresponding XRD pattern of the resulting (111)-oriented CeO_2 single crystal; (I) Corresponding SAED pattern.

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

1.78%，有利于TiO_2沿特定晶面择优生长．随着反应时间延长，TiO_2/KTP相变界面逐渐向母相内部推进．在850 ℃条件下，原位TEM记录到KTP到TiO_2的连续晶格重构过程，并在约300 s内观察到较完整的转化．相变界面前沿持续发生K，P，O等组分迁移和Ti-O配位重排，界面后方则形成取向一致的TiO_2骨架，如图3和图4所示．由此可见，PSC TiO_2的形成可以理解为一个“外延成核-界面推进-晶格重构”的连续固体转化过程[14]．

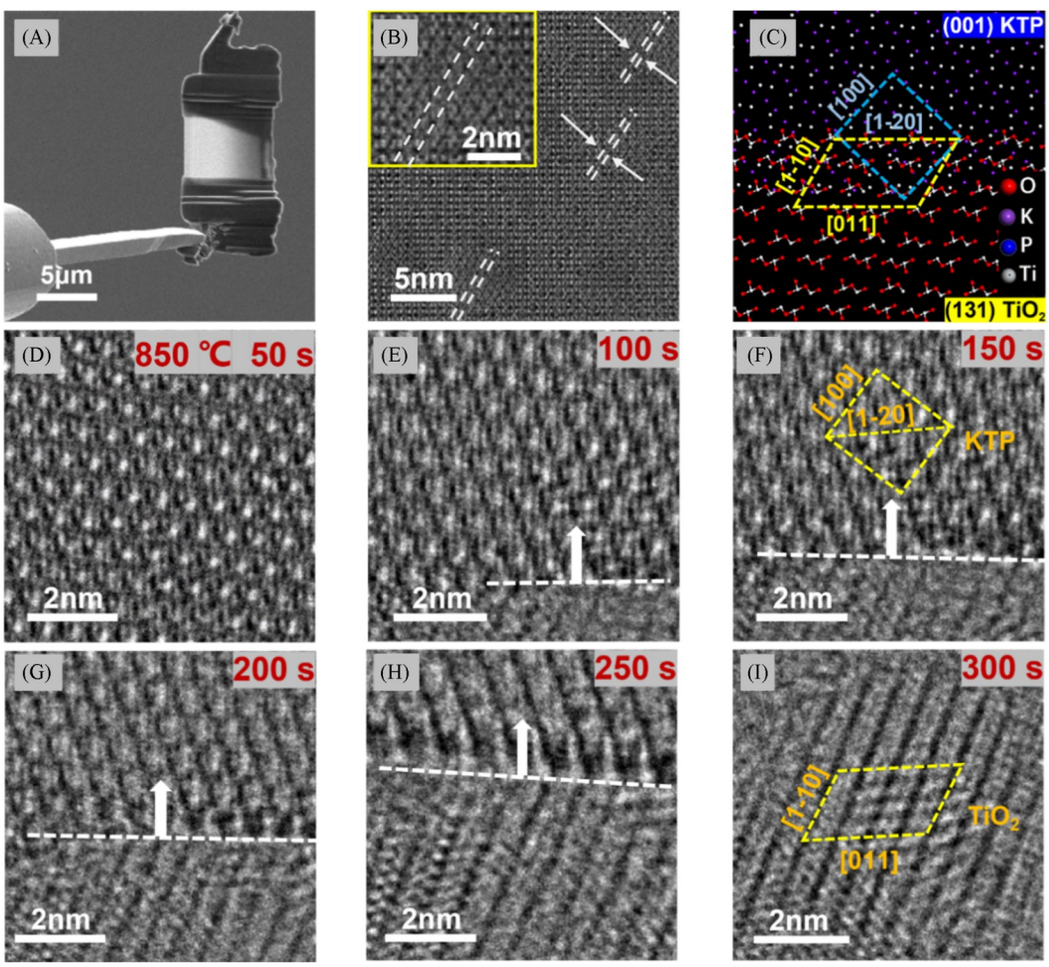


Fig. 4　*In situ* TEM characterization of the transformation from KTP to TiO_2[14]

(A) SEM image of the(100) KTP slice prepared for *in situ* TEM characterization; (B) TEM image of a TiO_2 cluster evolved on the KTP lattice surface at 750 ℃; (C) Schematic illustration of the atomic arrangement and epitaxial relationship at the interface between (131) TiO_2 and *c*-axis KTP; (D—I) *In situ* TEM images capturing the conversion process of KTP to TiO_2 at 850 ℃ at different moments.

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH. .

孔隙的形成与上述晶格重构过程同步发生．一方面，K，P及O等组分从母相晶格中迁移并离开，释放出原先由这些组分占据的局部空间；另一方面，KTP母相向TiO_2新相转化时发生相对密度变化，在宏观尺寸基本保持的条件下，固体骨架体积分数降低，剩余空间逐渐演化为孔隙．原位TEM观测结果进一步显示，TiO_2/KTP界面在向母相推进时会部分阻碍目标组分的迁移，使界面呈现弯曲推进特征．随着温度升至600~650 ℃，可观察到约20 nm的互连孔结构；在700~900 ℃范围内，较高温度不仅加快相变界面向母相内部推进，也会促进孔径增大．因此，孔隙形成并不是孤立空洞的简单累积，而是组分迁移、界面运动和骨架重构共同作用的结果．

不同取向KTP母相转化所得PSC的形貌如图5所示[15]．进一步结合XRD、摇摆曲线、φ扫描、HRTEM和SAED等表征结果，可确认所得TiO_2骨架具有较好的单晶特征．以缺氧型PSC $Ti_{38}O_{75}$为例，

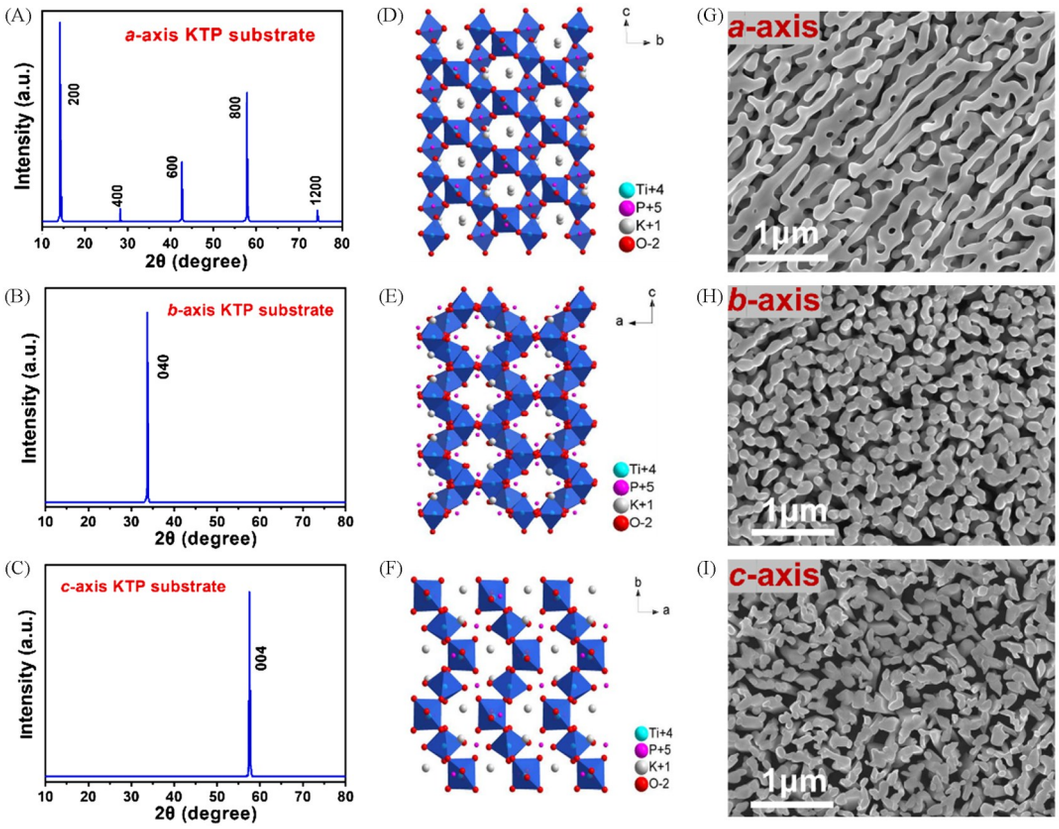


Fig. 5 Structural characteristics of KTP substrates with different crystallographic orientations and the resulting morphologies of the derived PSC[15]

(A—C) XRD patterns of the *a-axis*, *b-axis*, and *c-axis* oriented KTP substrates, respectively. (D—F) Crystal structure models of KTP viewed along the corresponding crystallographic axis. The light blue, pink, grey, and red spheres represent Ti, P, K, and O atoms, respectively. (G—I) SEM images of the PSC grown on the *a-axis*, *b-axis*, and *c-axis* KTP substrates, respectively.

Copyright 2019, Springer Nature.

其孔隙率约为60%，孔径约为50~100 nm，比表面积约为7 m^2/g. SEM和HAADF-STEM图像显示，孔结构在材料内部分布均匀，元素映射结果表明Ti和O在骨架中均匀分布. 尽管材料内部形成了大量孔隙，其骨架仍表现出明确的单晶特征. XRD结果显示，PSC TiO_2具有择优取向；摇摆曲线中TiO_2衍射峰半峰宽约为0.197°，表明其在宏观多孔结构中仍保持较好的取向一致性. φ扫描、HRTEM和SAED等表征结果进一步证明，孔隙周围的TiO_2骨架保持单晶特征，而不是由随机多晶颗粒堆积形成.

此外，缺氧环境或还原处理还可在TiO_2骨架中引入Ti^{3+}和相关缺陷结构，甚至形成Ti_nO_{2n-1}马格涅利相. 此时，骨架中可能出现随机或周期性位错以容纳点缺陷，但整体单晶特征仍可保持. 由此可见，KTP单晶向PSC TiO_2的转化不仅揭示了单晶多孔材料的形成机制，也说明单晶多孔骨架能够进一步承载缺陷结构和非化学计量调控，为后续表面活化和功能应用提供基础.

综上，KTP单晶向PSC TiO_2的转化揭示了宏观尺寸单晶多孔材料形成的基本路径：母相中特定组分在温度和气氛驱动下脱除，诱导局部缺陷域形成；残留Ti-O配位结构转变为亚稳态骨架，并进一步形成取向一致的TiO_2晶核；随后，新相/母相界面持续向母相内部推进，实现由KTP到TiO_2的晶格重构；最后，由组分脱除和相对密度降低产生的空间演化为三维连通孔道. 该体系说明，单晶多孔材料的形成不是传统外部沉积或后刻蚀造孔，而是在单晶母相内部发生的原位固-固相变过程，其关键在于组分脱除、取向继承、界面迁移和孔隙生成之间的动力学匹配.

4.2 Ce基单晶母相转化为PSC CeO_2的晶面与孔结构调控

与KTP单晶向PSC TiO_2材料的转化体系侧重揭示晶格重构和孔隙形成过程不同，CeO_2体系更适合

用于讨论微结构的可调控性. CeO_2具有稳定的萤石结构和Ce^{3+}/Ce^{4+}可逆转变特征，是研究多孔氧化物单晶的重要体系. 制备多孔CeO_2单晶的关键在于选择合适的Ce基单晶母相，使Ce元素在固-固相变过程中保留并重构为CeO_2骨架，而Br、P、Mg、B等其它组分则通过置换、氧化或脱除参与孔隙形成. 在这一过程中，母相晶向、母相组成和热处理条件分别对目标相晶面取向、孔隙率和孔径产生影响[41,42].

$CeBr_3$单晶向PSC CeO_2的转化是晶面取向调控的典型例子[41]. $CeBr_3$为六方结构，晶胞参数约为a=0.7952 nm，c=0.4444 nm；CeO_2为立方萤石结构，晶胞参数约为a=0.5389 nm[41,43~45]. 尽管二者晶系不同，但在特定晶面之间仍存在较低晶格失配和明确取向关系. 本课题组研究表明，选取不同取向的$CeBr_3$单晶母相可分别诱导形成不同晶面取向的PSC CeO_2. 例如，(11−20)，(0001)和(1−100)取向的$CeBr_3$可分别转化为(200)，(220)和(111)取向的PSC CeO_2，如图6所示. 相关晶面之间的晶格失配约为1%~8%，有利于新相在母相晶格约束下发生取向继承和择优生长. XRD结果直接证明了不同取向PSC CeO_2的择优生长行为；SAED和Cs-STEM进一步表明，尽管材料内部形成孔隙，CeO_2骨架仍保持立方萤石结构的单晶特征. 由此可见，CeO_2的晶面取向并非随机形成，而是可以通过母相晶向选择和母相/目标相晶格匹配关系进行调控.

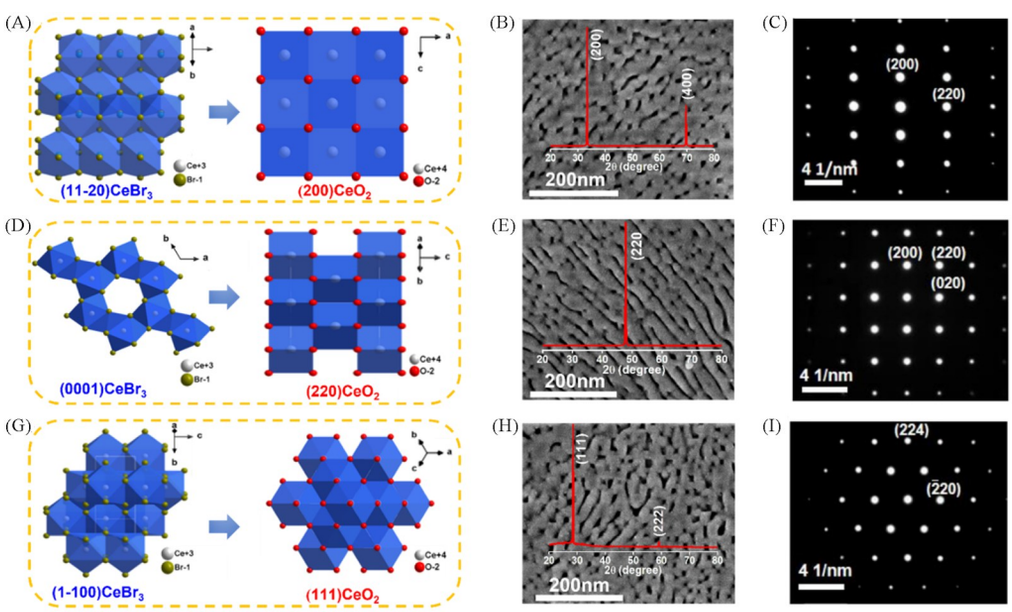


Fig. 6 Growth mechanism and structural characterization of mesoporous CeO_2 single crystals derived from $CeBr_3$ substrates[41]

(A) Schematic illustration of the lattice reconstruction from (11-20)-oriented $CeBr_3$ to (200)-oriented CeO_2; (B) SEM image and corresponding XRD pattern of the resulting (200)-oriented CeO_2 single crystal; (C) corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern; (D) schematic illustration of the lattice reconstruction from (0001)-oriented $CeBr_3$ to (220)-oriented CeO_2; (E) SEM image and corresponding XRD pattern of the resulting (220)-oriented CeO_2 single crystal; (F) corresponding SAED pattern; (G) schematic illustration of the lattice reconstruction from (1-100)-oriented $CeBr_3$ to (111)-oriented CeO_2; (H) SEM image and corresponding XRD pattern of the resulting (111)-oriented CeO_2 single crystal; (I) corresponding SAED pattern.

Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH.

在$CeBr_3$向CeO_2的转化过程中，Br逐步被O替代，同时Ce^{3+}被氧化为Ce^{4+}，最终形成CeO_2萤石结构骨架. 该过程既包含阴离子置换，也包含阳离子价态变化和晶体结构重构. Ce元素作为目标相骨架元素保留在固体相中，而Br等组分离开母相晶格，发生组成和密度变化，为孔隙生成提供空间来源. 不同取向的$CeBr_3$母相还具有不同晶格通道特征. 例如，从特定方向观察，$CeBr_3$可呈现层状堆叠或垂直晶格通道，这些结构有利于Br/O置换和相关原子扩散. 因此，$CeBr_3$单晶向PSC CeO_2的转化不仅受晶格

失配控制，也与母相内部离子迁移通道有关．XRD结果确认了$CeBr_3$到CeO_2的物相转变，元素映射表明Ce和O在骨架中分布均匀，XPS和HS-LEIS则进一步揭示了表层元素组成和Ce的价态状态．

经过上述转化，$CeBr_3$母相可生成具有三维连通孔结构的PSC CeO_2．微观结构与三维孔道表征表明，所得PSC CeO_2在连续单晶骨架中形成了均匀且相互连通的介孔网络，孔径主要分布在15～25 nm，平均孔径约为18 nm．TEM及相应SAED结果表明，孔隙在CeO_2骨架中均匀分布，而孔隙周围的固相仍保持一致的晶体取向和典型的单晶衍射特征[图7(A)]．进一步的三维重构证实，孔道在材料内部构成贯穿的三维贯通网络[图7(B)]；基于该三维重构结果进行的孔结构定量分析表明，材料具有以介孔为主的孔径分布，特征孔喉长度约为400 nm[图7(C)]，BET测试所得比表面积约为25 m^2/g．原子尺度表征进一步揭示，孔壁并非由独立纳米晶粒堆积形成，而是由连续弯曲的单晶表面构成，复杂孔结构的引入并未破坏CeO_2骨架的立方萤石结构及其取向连续性[图7(D)和(E)]．其中，(200)和(022)晶面的晶面间距分别约为0.27和0.19 nm，与立方萤石型CeO_2的晶体结构相吻合[图7(F)]．由此可见，PSC CeO_2实现了无序连通孔网络与长程有序单晶骨架的协同构筑．

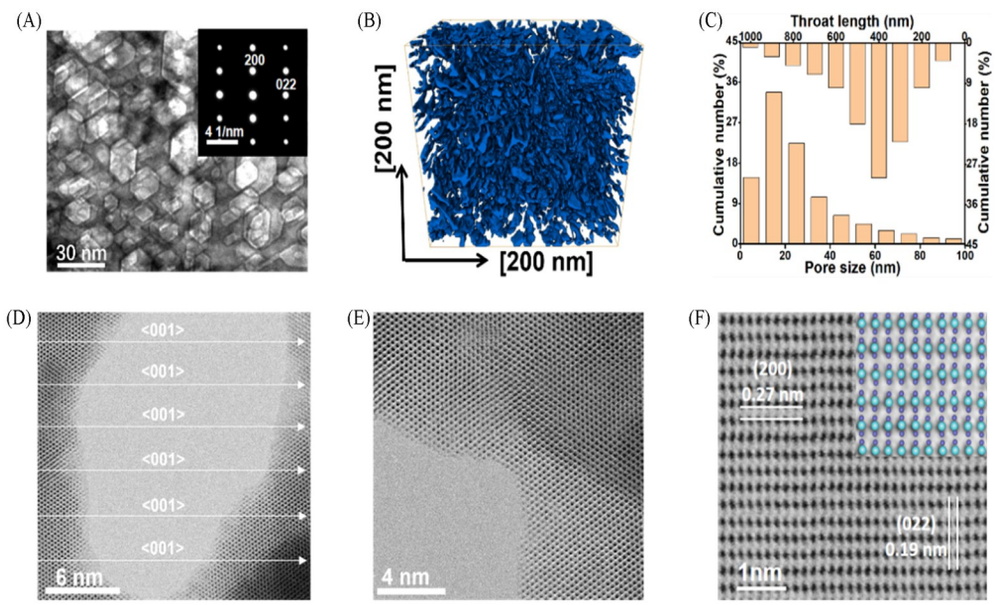


Fig. 7　Microstructural and three-dimensional pore characterization of centimeter-scale mesoporous (200) CeO_2 single-crystalline monoliths[41]

(A) TEM and SAED(inset) characterization; (B) 3D pore reconstruction; (C) pore size and throat length distribution; (D, E) enlarged HRTEM images; (F) atomic-scale stacking features in the STEM.

Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH.

除$CeBr_3$外，不同Ce基氧化物单晶母相也可用于调控PSC CeO_2的孔隙率．$CePO_4$，$K_3Ce(PO_4)_2$和$CeMgB_5O_{10}$等母相均含有Ce^{3+}，可作为CeO_2骨架的元素来源；同时，这些母相中含有P，Mg，B等可在转化过程中脱除的组分．由于不同母相具有不同组成、密度和可脱除组分比例，其向CeO_2转化时产生的空隙体积分数也不同．本课题组前期工作表明，以$CePO_4$，$K_3Ce(PO_4)_2$和$CeMgB_5O_{10}$为母相时，可分别获得约47%，74%和80%孔隙率的PSC CeO_2材料[42]．这一结果说明，孔隙率主要受母相与目标相之间相对密度变化及可脱除组分比例控制．换言之，母相组成不仅决定目标相的元素来源，也决定最终孔隙体积分数，是调控PSC孔隙率的关键变量．

与孔隙率主要由母相组成和相对密度变化决定不同，孔径大小更明显受热处理温度、保温时间和气氛等动力学条件影响．在由Ce基母相转化生成CeO_2的体系中，温度和时间会影响Br/O置换、组分扩散、相界面迁移、孔道粗化以及Ce-O骨架重排．通常情况下，较高温度或较长处理时间会促进孔道长大和骨架重排，从而增大孔径；较温和的转化条件则有利于保持较小介孔结构．$CeBr_3$转化所得PSC

CeO_2通常具有约15~25 nm的介孔结构，而以其它Ce基母相或在更高温度条件下制备时，孔径可增大至约0.5~1.0 μm. 由此可见，孔隙率和孔径的调控具有不同主导因素：前者主要依赖母相组成和密度差，后者则更多受反应动力学条件控制.

CeO_2单晶多孔材料的孔壁表面还具有特殊局部结构. STEM观察显示，孔隙内部表面并非简单平直的低指数晶面，而是由连续弯曲的扭曲表面构成，并可出现约1~2个原子层厚度的轻微晶格畸变. HS-LEIS和XPS结果表明，PSC CeO_2表层主要由Ce和O构成，同时含有少量Ce^{3+}及吸附氧物种. 这些局部畸变和不饱和Ce-O配位结构为后续表面缺陷调控、金属单原子锚定和氧物种活化提供了结构基础. 由此可见，CeO_2体系的调控不仅体现在晶面、孔隙率和孔径等几何结构参数上，也延伸到孔壁表面局部配位结构和化学状态层面.

总体来看，CeO_2单晶多孔微结构可以通过母相设计和制备条件协同调控：母相晶向决定目标CeO_2的择优晶面；母相组成和相对密度差决定最终孔隙率；热处理温度和时间影响孔径及孔道粗化；孔壁表面的局部扭曲和配位结构则为表面活性调控提供基础. 与转化生成PSC TiO_2的体系相比，转化生成PSC CeO_2的体系更突出结构参数的可设计性，为建立单晶多孔材料的微结构调控规律提供了典型范例.

综上所述，KTP单晶向PSC TiO_2的转化和Ce基母相到PSC CeO_2的转化分别从形成机制和结构调控两个层面验证了固-固相变晶格重构策略. 前者揭示了单晶多孔材料形成过程中组分脱除、亚稳态骨架形成、晶核外延、相变界面迁移和孔隙生成之间的关联，说明单晶多孔材料的形成本质上是单晶母相内部发生的原位晶格重构. 后者进一步表明，单晶多孔材料的晶面取向、孔隙率和孔径并非不可控参数，而是可以分别通过母相晶向、母相组成和热处理条件进行调节.

从表征逻辑看，XRD用于确认物相转化和择优取向，摇摆曲线和φ扫描用于判断宏观取向一致性，原位TEM揭示相变和孔隙形成的动态过程，HRTEM、STEM和SAED证明孔隙周围骨架的单晶特征，SEM和3D CT用于观察孔结构和三维连通性，BET测试给出比表面积和孔径分布，XPS与HS-LEIS则用于分析表面价态、表层组成和缺陷状态. 上述表征结果共同证明，宏观尺寸单晶多孔材料的核心结构特征是连续单晶骨架与三维连通孔结构的协同存在.

因此，宏观尺寸单晶多孔材料的制备不应被理解为简单“造孔”，而应被视为一种以单晶母相为出发点、以组分迁移和密度变化为驱动、以晶格匹配和界面迁移为约束的固体化学重构过程. 该认识为后续拓展更多氧化物、氮化物及复合体系的单晶多孔材料提供了方法学基础.

5 结构优势及其在光电化学能源转化中的应用

光电化学能源转化过程通常涉及光吸收、光生载流子分离、体相传输以及表面氧化还原反应等多个连续步骤. 因此，光电材料不仅需要具有合适的能带结构和光吸收能力，还需要兼具高效的电荷传输路径、足够的表面反应位点以及良好的结构稳定性. 传统多晶半导体薄膜或纳米颗粒电极虽然具有较高的比表面积，但晶界、颗粒接触界面和体相缺陷容易成为光生电子-空穴复合中心，限制载流子寿命和传输效率. 相反，致密单晶材料具有较好的晶格连续性和电荷传输能力，但其比表面积有限，电解液难以进入材料内部，表面反应位点不足. 由此可见，如何在保持单晶传输优势的同时引入开放孔结构，是提升光电化学性能的重要结构设计方向.

宏观尺寸单晶多孔材料为解决这一问题提供了新的思路. 其连续单晶骨架能够减少晶界散射和界面复合，有利于光生载流子在骨架中的快速传输；三维连通孔结构则增加了电解液可接触面积，为表面反应提供更多界面，并有助于反应物和产物在电极内部扩散. 因此，单晶多孔光电极的优势并不只是简单提高比表面积，而是在同一整体材料中实现了“光吸收-电荷传输-界面反应”的协同优化.

TiO_2是光电化学能源转化中研究最广泛的半导体材料之一，具有化学稳定性好、成本较低和能带位置适合水氧化等优点[46~50]. 然而，常规多晶TiO_2电极中的晶界和缺陷容易导致载流子复合，而致密TiO_2单晶虽然具有较好的体相传输能力，却受到光吸收范围窄和表面反应面积有限的制约[51, 52]. 基于

KTP单晶晶格重构得到的PSC TiO_2为调和这一矛盾提供了模型体系. 该材料在宏观尺度上保持整体形貌, 在微观上具有连续单晶骨架和三维连通孔结构, 孔径约为50~100 nm, 孔隙率约为60%. 这种结构既为电解液渗透和界面反应提供了开放通道, 也保留了单晶骨架的连续传输特征.

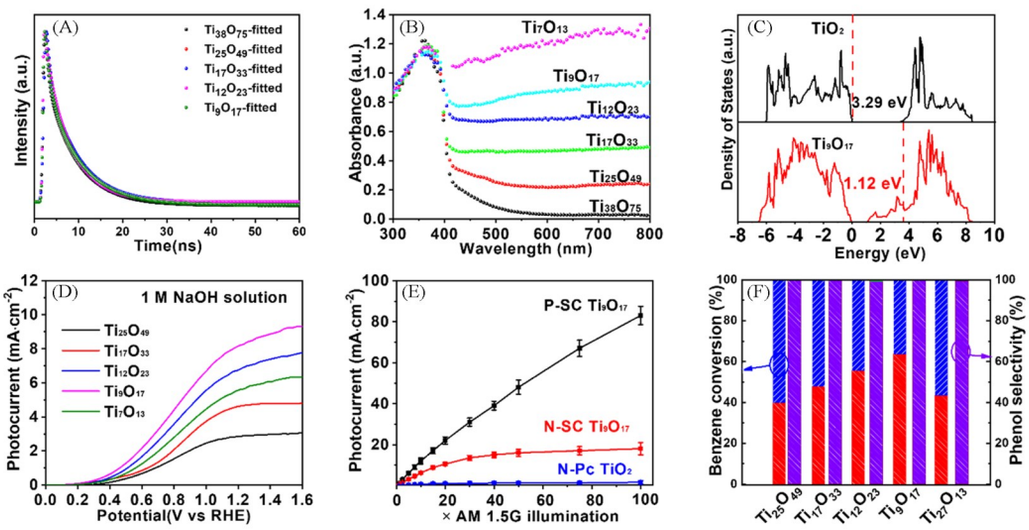


Fig. 8 Physical properties and photoelectrochemical performance of the PSC Ti_nO_{2n-1}[15]

(A) Transient absorption decay profiles; (B) ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra; (C) density of states for TiO_2 and Ti_9O_{17} Magnéli phase with Ti^{3+} interstitials. The Fermi levels are shown as vertical lines; (D) linear sweep voltammetry (LSV) curves of PSC Ti_nO_{2n-1} photoanodes in 1 mol/L NaOH electrolyte (pH = 13.6). The three-electrode setup was utilized with Ti_nO_{2n-1} as the working electrode, Pt as the counter electrode, and Hg/Hg_2Cl_2 as the reference at a scan rate of 20 mV/s; (E) photocurrent enhancement intensity: comparison of photocurrent densities at 1.23 V bias under simulated sunlight up to 50 AM 1.5G. P-SC Ti_9O_{17} significantly outperforms nonporous single-crystalline (N-SC) Ti_9O_{17} and nonporous polycrystalline (NPC) TiO_2. Error bars denote the standard deviation from repeated measurements; (F) benzene conversion rates and phenol yields achieved using PSC Ti_nO_{2n-1} photoanodes.

Copyright 2019, Springer Nature.

在此基础上, 通过调控TiO_2骨架中的氧缺陷和Ti^{3+}浓度, 可进一步获得不同组成的PSC Ti_nO_{2n-1}马格涅利相. 图8(A)瞬态吸收衰减结果表明, 不同PSC Ti_nO_{2n-1}样品的光生载流子衰减寿命约为10 ns, 接近块体单晶水平, 说明连续单晶骨架有利于延缓光生载流子复合. 随着n值降低, 氧缺陷和Ti^{3+}相关缺陷逐渐增多, 材料的光吸收范围由紫外区拓展至可见-近红外区, 同时缺陷态的引入显著调节了电子态分布和能带结构[图8(B)和(C)]. 上述结构和电子态调控进一步改善了光电化学性能, 不同组成PSC Ti_nO_{2n-1}光阳极的线性扫描伏安曲线表现出明显差异, 其中PSC Ti_9O_{17}具有较高的光电流响应[图8(D)]. 其光电流密度随入射光强近似线性增加, 在50倍聚光的AM 1.5 G模拟太阳光照射和1.23 V(*vs*. RHE)条件下可达到约50 mA/cm^2, 并明显高于无孔单晶Ti_9O_{17}和无孔多晶TiO_2, 表明连续单晶骨架与三维连通孔道能够协同促进光吸收、电荷传输和界面反应[图8(E)]. 此外, 图8(F)表明不同组成的PSC Ti_nO_{2n-1}光阳极在苯选择性光电氧化过程中表现出不同的苯转化率和苯酚收率, 进一步说明材料组成与缺陷结构的调控可显著影响界面反应活性及产物选择性.

从结构-性能关系看, PSC Ti_nO_{2n-1}光阳极性能提升主要源于单晶骨架、连通孔结构和缺陷调控的协同作用. 连续单晶骨架减少了晶界和颗粒接触界面对载流子传输的不利影响, 有利于光生电荷向表面迁移; 三维连通孔道增加了电解液与半导体骨架的接触面积, 促进界面反应; 非化学计量组成和Ti^{3+}相关缺陷态则拓展了光吸收范围. 上述因素共同赋予PSC TiO_2系列材料区别于传统多晶薄膜和致密单晶的光电化学优势, 此外, PSC Ti_nO_{2n-1}光阳极还可用于选择性光电催化氧化反应, 表明该结构在界面电荷转移和表面反应调控方面具有一定拓展性.

需要指出的是, 单晶多孔光电极的设计并不意味着单纯追求更高孔隙率或更大比表面积. 过高孔

隙率可能削弱骨架连续性，过小孔径可能增加扩散阻力，而过多缺陷也可能成为新的复合中心．因此，面向光电化学应用的单晶多孔材料设计需要在单晶骨架连续性、孔结构连通性、缺陷浓度和光吸收能力之间取得平衡．对于TiO_2体系，KTP单晶转化为TiO_2的晶格重构策略不仅实现了孔结构与单晶骨架的共存，也为后续通过缺陷工程和能带调控优化光电化学性能提供了结构平台．

综上所述，宏观尺寸单晶多孔材料在光电化学能源转化中的核心价值在于：以连续单晶骨架保障高效电荷传输，以三维连通孔结构增强界面接触和物质扩散，以可调缺陷结构改善光吸收和表面反应活性．该结构设计思路为构筑高效、稳定的整体式光电极材料提供了新的方向．

6 结论与展望

宏观尺寸单晶多孔材料为多孔材料与单晶材料的结构融合提供了新的材料形态．其关键特征不在于简单引入孔隙，而在于在连续单晶骨架中构筑三维连通孔结构，使孔隙相提供传质通道和内表面，固体骨架保持长程有序晶格和较少晶界阻隔．这一区别使PSC不同于传统多晶多孔体，也不同于致密单晶材料．

基于固-固相变的晶格重构是构筑PSC的有效路径．该策略以高密度单晶母相为起点，通过选择性组分脱除、局域配位重排、新相成核和相变界面迁移，使母相原位转化为低密度目标相单晶骨架，并同步形成孔隙结构．因此，PSC的形成并非传统晶体生长中的外延沉积过程，也不同于后刻蚀造孔，而是一类由组分迁移、密度变化和晶格重构共同驱动的固体化学转化过程．

典型氧化物体系进一步明确了PSC的形成机制和微结构调控规律．KTP单晶向PSC TiO_2材料的转化体系揭示了组分脱除、亚稳态Ti-O骨架形成、TiO_2晶核外延生长和界面迁移之间的关联，说明孔隙生成与单晶骨架保持可以在同一相变过程中协同实现．$CeBr_3$/$CePO_4$等转化为CeO_2的体系则表明，PSC的晶面取向、孔隙率和孔径并非随机形成，而分别受母相晶向、母相组成及相对密度变化、热处理动力学条件控制．由此可归纳出PSC微结构设计的基本逻辑：晶体学匹配决定骨架取向，组分脱除和密度差决定孔隙体积分数，界面迁移和孔道粗化过程决定孔径尺度．

从结构-性能关系看，PSC的优势来源于单晶骨架、连通孔道和可调缺陷结构之间的协同，而不是单一比表面积效应．连续单晶骨架有利于降低晶界散射和界面复合，三维连通孔道改善反应物、电解质和产物在材料内部的传输，可调氧空位、低价阳离子和非化学计量结构则进一步调节光吸收和界面反应活性．以PSC Ti_nO_{2n-1}光阳极为例，其光电化学性能提升体现了“单晶传输-多孔传质-缺陷能带调控”的协同作用，为整体式光电极材料的结构设计提供了参考．

尽管相关研究已经证明了宏观尺寸单晶多孔材料的可制备性和结构可调控性，该领域仍需进一步发展．首先，母相选择仍需要更系统的设计原则．目前母相筛选主要依赖具体体系经验，未来应结合晶体结构、相稳定性、相对密度变化、可脱除组分性质和晶格匹配关系，建立更具预测性的母相设计方法．其次，固-固相变过程中的组分迁移、界面推进和孔道连通机制仍需进一步阐明．原位TEM、同步辐射X射线吸收精细结构(XAFS)等有助于揭示相变过程中局部结构和化学键演化．再次，面向光电化学应用时，孔隙率、孔径、骨架连续性、缺陷浓度和能带结构之间需要协同优化，避免单一结构参数提升而导致传质受限、骨架弱化或载流子复合增强．

总体而言，宏观尺寸单晶多孔材料的研究意义在于提供了一种通过固体化学转化同时调控晶体骨架和孔结构的方法．随着母相设计原则、相变机制和微结构调控规律的进一步完善，该类材料有望在光电化学能源转化、电子-声子输运解耦以及同位素分离等结构敏感型功能过程中提供新的材料设计思路．

参 考 文 献

[1] Ye J., Liu L., Oakdale J., Lefebvre J., Bhowmick S., Voisin T., Roehling J. D., Smith W. L., Cerón M. R., van Ham J., *Nat. Mater.*, **2021**, *20*(11), 1498—1505
[2] Lin Q. F., Gao Z. R., Lin C., Zhang S., Chen J., Li Z., Liu X., Fan W., Li J., Chen X., *Science*, **2021**, *374*(6575), 1605—1608
[3] Bennett T. D., Coudert F. X., James S. L., Cooper A. I., *Nat. Mater.*, **2021**, *20*(9), 1179—1187

[4] Aubrey M. L., Saldivar Valdes A., Filip M. R., Connor B. A., Lindquist K. P., Neaton J. B., Karunadasa H. I., *Nature*, **2021**, *597*(7876), 355—359
[5] Lei Y., Chen Y., Zhang R., Li Y., Yan Q., Lee S., Yu Y., Tsai H., Choi W., Wang K., *Nature*, **2020**, *583*(7818), 790—795
[6] Xu X., Pan Y., Liu S., Han B., Gu P., Li S., Xu W., Peng Y., Han Z., Chen J., *Science*, **2021**, *372*(6538), 195—200
[7] Wang M., Huang M., Luo D., Li Y., Choe M., Seong W. K., Kim M., Jin S., Wang M., Chatterjee S., *Nature*, **2021**, *596*(7873), 519—524
[8] Lin G., Li H., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(38), 16440—16444
[9] Ye L., Zhang M., Huang P., Guo G., Hong M., Li C., Irvine J. T., Xie K., *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 14785
[10] Chen C., Sun S., Chou M. M. C., Xie K., *Nat. Commun.*, **2017**, *8*(1), 2178
[11] Ye L., Ma J., Zhang J., Yin W., Xia Y., Xie K., *Research*, **2023**, *6*, 0233
[12] Li X., Li W., Zhang J., Yin W., Xia Y., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(4), e202315274
[13] Gao X., Ma G., Luo C., Xi S., Ye L., Xie K., *Adv. Sci.*, **2025**, *12*(1), e2410429
[14] Cheng F., Zhang J., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(12), e202300480
[15] Cheng F., Lin G., Hu X., Xi S., Xie K., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1), 3618
[16] Zhu C., Hou S., Hu X., Lu J., Chen F., Xie K., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1), 1173
[17] Zhang F., Xi S., Lin G., Hu X., Lou X. W., Xie K., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(7), 1806552
[18] Ye L., Xi S., Li H., Lin G., Xie T. K., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(7), 2008900
[19] Xi S., Lin G., Jin L., Li H., Xie K., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1), 4727
[20] Lin G., Su Y., Duan X., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(17), 9311—9315
[21] Ye L., Li H., Xie K., *Nat. Sustain.*, **2022**, *5*(9), 787—794
[22] Xi S., Luo C., Xie K., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*(26), e250258
[23] Guo X., Fang G., Li G., Ma H., Fan H., Yu L., Ma C., Wu X., Deng D., Wei M., *Science*, **2014**, *344*(6184), 616—619
[24] Cheng F., Duan X., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(34), 18792—18799
[25] Song Y., Zhang X., Xie K., Wang G., Bao X., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(50), e1902033
[26] Wang H., Dai H., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*(7), 3088—3113
[27] Lu J. H., Zhu C. L., Pan C. C., Lin W. L., Lemmon J. P., Chen F. L., Li C. S., Xie K., *Sci. Adv.*, **2018**, *4*(3), eaar5100
[28] Ye L., Duan X., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(40), 21746—21750
[29] Zhang X., Ye L., Li H., Chen F., Xie K., *ACS Catal.*, **2020**, *10*(5), 3505—3513
[30] Lin G., Li H., Xie K., *CCS Chem.*, **2022**, *4*(4), 1441—1451
[31] Ye L., Xie K., *J. Energy Chem.*, **2021**, *54*, 736—745
[32] Jin L., Cheng F., Li H., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(23), 8891—8895
[33] Ye L., Shang Z., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(32), e202207211
[34] Chu S., Majumdar A., *Nature*, **2012**, *488*(7411), 294—303
[35] Wang W., Gan L., Lemmon J. P., Chen F., Irvine J. T. S., Xie K., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1), 1550
[36] Fleischmann S., Mitchell J. B., Wang R., Zhan C., Jiang D. E., Presser V., Augustyn V., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 6738—6782
[37] Ghidiu M., Lukatskaya M. R., Zhao M. Q., Gogotsi Y., Barsoum M. W., *Nature*, **2014**, *516*(7529), 78—81
[38] Liu S., Luo C., Ye L., Xie K., *J. Energy Storage*, **2024**, *84*, 110863
[39] Zhang D. Y., Shen H. Y., Liu W., Chen W. Z., Zhang G. F., Zhang G., Zeng R., Lin W. X., Liang J. K., *J. Cryst. Growth*, **2000**, *218*(1), 98—102
[40] Angert N., Tseitlin M., Yashchin E., Roth M., *J. Cryst. Growth*, **1994**, 137(1/2), 116—122
[41] Xiao Y., Li H., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(10), 5240—5244
[42] Xiao Y., Xie K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(1), e202113079
[43] Higgins W. M., Churilov A., van Loef E., Glodo J., Squillante M., Shah K., *J. Cryst. Growth*, **2008**, *310*(7—9), 2085—2089
[44] Ito T., Yokota Y., Kurosawa S., Král R., Kamada K., Pejchal J., Ohashi Y., Yoshikawa A., *J. Cryst. Growth*, **2016**, *452*, 65—68
[45] Yokota Y., Ito T., Yoshino M., Yamaji A., Ohashi Y., Kurosawa S., Kamada K., Yoshikawa A., *Jpn J. Appl. Phys.*, **2018**, *57*(7), 070312
[46] Hu S., Shaner M. R., Beardslee J. A., Lichterman M., Brunschwig B. S., Lewis N. S., *Science*, **2014**, *344*(6187), 1005—1009
[47] Schrauben J. N., Hayoun R., Valdez C. N., Braten M., Fridley L., Mayer J. M., *Science*, **2012**, *336*(6086), 1298—1301
[48] Onda K., Li B., Zhao J., Jordan K. D., Yang J., Petek H., *Science*, **2005**, *308*(5725), 1154—1158
[49] Khan S. U. M., Al-Shahry M., Ingler Jr. W. B., *Science*, **2002**, *297*(5590), 2243—2245
[50] Chen H. Y., Ardo S., *Nat. Chem.*, **2018**, *10*(1), 17—23
[51] Murdoch M., Waterhouse G. I. N., Nadeem M. A., Metson J. B., Keane M. A., Howe R. F., Llorca J., Idriss H., *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 489—492
[52] Melián J. M. D. R., *Nanomaterials*, **2021**, *11*(3), 688

(Ed.: H, K, M)