

利用嵌段共聚物制备介孔材料的研究进展

刘 翔, 文 韬*

(广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室, 华南软物质科学与技术高等研究院,
华南理工大学 分子科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:多孔材料在众多领域有着重要的应用。其中, 孔道尺寸在 2~50 nm 的介孔材料(mesoporous materials)具有很高的比表面积和孔容, 且孔壁和孔道具有“纳米限域效应”, 不仅在传统的分离、催化等领域有着重要的用途, 在能源、微电子、智能材料等新兴领域也表现出显著的应用价值。制备尺寸和结构可控的介孔材料, 并实现其功能化是该领域的研究重点。嵌段共聚物(block copolymers)可以通过微相分离形成介观尺度的有序结构, 为介孔材料的制备提供了一种理想的方法。本综述对近年来利用嵌段共聚物制备介孔材料的三种常用方法进行了总结和梳理。

关键词:嵌段共聚物; 微相分离; 介孔材料; 刻蚀; 选择性溶胀

引言

多孔材料在不同领域中都有着重要的应用。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的建议, 多孔材料可根据孔径大小分为以下几类^[1]: 孔径大于 50 nm 的为“大孔(macro porous)”; 孔径在 2~50 nm 之间的为“介孔(meso porous)”; 孔径在 2 nm 以下的为“微孔(micro porous)”。其中, 介孔材料具有超高比表面积和孔容, 同时孔壁和孔道还会呈现出“纳米限域效应”, 不仅在传统的分离、吸附、催化等领域有着重要的用途, 在能源、微电子、智能材料等新兴的应用场景中也表现出显著的应用价值。高分子具有种类多样、易于加工等优势, 近年来利用高分子开发高性能介孔材料受到了研究者的广泛关注。制备高分子多孔材料的常用方法有“呼吸图法”(breath figure method)、“非溶剂诱导相分离法”(non-solvent induced phase separation)、“热诱导相分离法”(thermally induced phase separation)等, 但这些方法通常难以得到介孔材料。

嵌段共聚物由两种或者两种以上均聚物通过共价键连接而成^[2]。由于链段之间的热力学不相容性, 可以通过微相分离(microphase separation)过程, 自组装形成周期性的有序纳米结构(图 1), 如球状相、柱状相、层状相及双连续二十四面体相(double gyroid)等^[3~8]。嵌段共聚物相区的尺度通常在 10~50 nm 之间, 因此嵌段共聚物的微相分离为介观结构的构筑提供了一种有效的方法。

利用嵌段共聚物微相分离制备介孔材料的方法主要有三种: 嵌段共聚物与前驱体共同自组装(“软模板法”), 嵌段共聚物的选择性刻蚀(“刻蚀法”), 以及嵌段共聚物的选择性溶胀(“溶胀致孔法”)。本综述将对这三种方法分别进行介绍。

1 软模板法

嵌段共聚物所含有的链段具有不同的化学结构, 当向嵌段共聚物溶液中加入具有交联、固化能力的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.001

收稿: 2021-07-17; 修回: 2022-03-04;

基金项目: 中央高校基本科研业务费(2020ZYGXZR002), 广东省自然科学基金(2021A1515010087, 2016ZT06C322), 广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室开放基金(2019B121203003);

* 通讯联系人: 文韬(1985-), 博士, 主要从事功能性高分子材料的研究。E-mail: twen@scut.edu.cn.

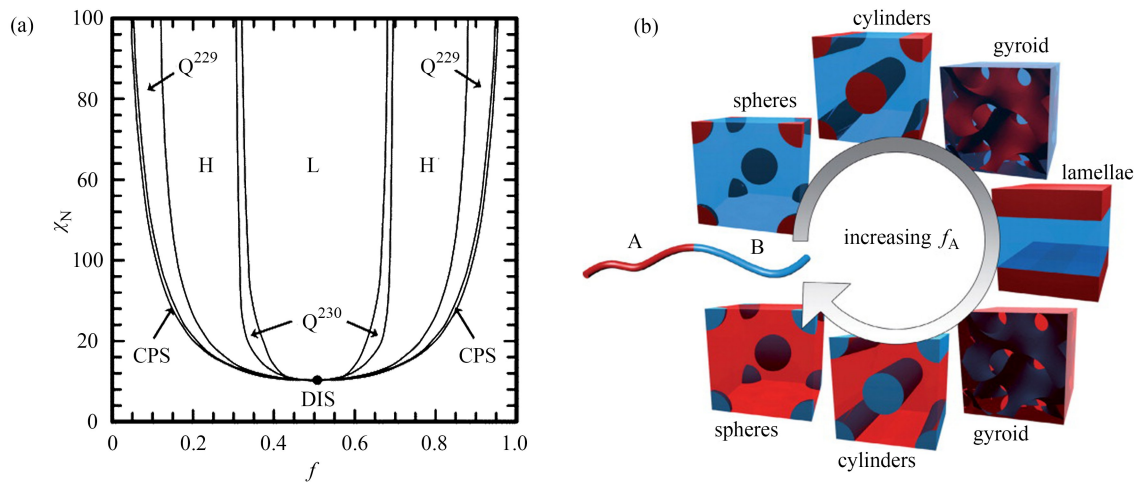


图 1 (a) 两嵌段共聚物理论相图^[5] (2006 American Chemical Society 版权许可); (b) 嵌段共聚物随着 A 链段体积分数的变化形成不同相结构的示意图^[4] (2010 Elsevier 版权许可)

Figure 1 (a) Theoretical phase diagram of diblock copolymer (Reprinted with permission from Ref. [5]; Copyright 2006 American Chemical Society); (b) The schematic diagram of different phase structures of block copolymers is formed with the change of A segment volume fraction (Reprinted with permission from Ref. [4]; Copyright 2010 Elsevier)

小分子时,这些前驱体会在嵌段共聚物微相分离过程中,逐渐富集到某一相区。在相分离完成之后,通过加热等方法,使前驱体发生化学反应,形成交联结构或者转化为无机物(图 2)。在这一过程中,嵌段共聚物起到了有序结构“引导物 (guiding reagents)”或“模板”的作用,因此这种方法被称为“软模板法”^[9]。软模板法是制备无机介孔材料最常用的方法之一。

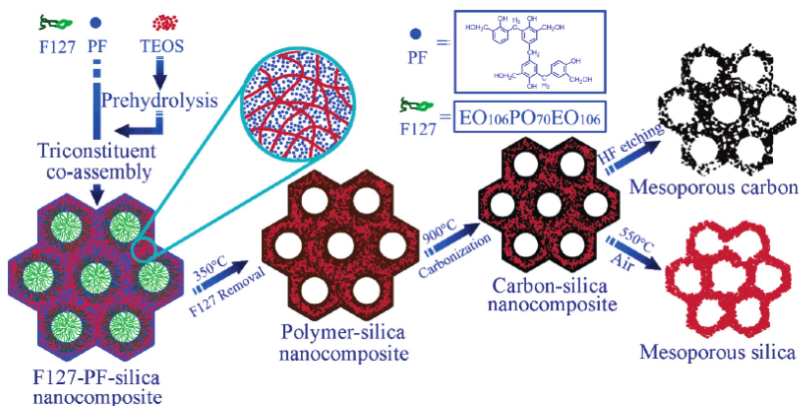


图 2 软模板法制备介孔碳和介孔硅材料示意图^[9] (2006 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 Schematic diagram of soft template preparation of mesoporous carbon and silicon materials (Reprinted with permission from Ref. [9]; Copyright 2006 American Chemical Society)

通过软模板法可以制备一系列不同形态结构的纳米介孔材料,如球状、碗状、片层状、纳米管以及双连续结构(图 3)。Yamauchi 等以聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PEO-*b*-PMMA)溶液自组装形成的球形胶束为模板,以氯铈酸钠(Na_3RhCl_6)和氯化铜(CuCl_2)为金属前驱体,通过胶束对金属盐的吸附及原位还原,成功制备了介孔铜铈(RhCu)双金属球^[10]。通过向溶液共组装体系中引入乳液界面,Lou 等开拓性地实现了非对称介孔纳米粒子的可控制备,得到一种“碗状”介孔聚多巴胺纳米粒子;平均粒径为 210 nm 左右,平均孔径为 11 nm^[11]。Woo 等以三嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚(2-乙烯基吡啶)-*b*-聚(环氧乙烷)(PS-*b*-P2VP-*b*-PEO)为原料,通过碗状胶束制备空心多孔二氧化硅纳米球,平均粒径为 41.87 nm,

孔洞的平均直径为 21.71 nm,其平均孔隙为 15.95 nm^[12]。Liu 等则借助聚苯乙烯-*b*-聚环氧乙烷(PS-*b*-PEO)形成的片层结构,构筑了二维聚吡咯(mPPy)介孔纳米片^[13]。Hou 等利用 PS-*b*-PEO 中 PEO 相区与吡咯的氢键作用,合成了介孔碳化钼/碳复合纳米管^[14]。此外,Zhao 等还提出了一种通过嵌段共聚物自组装合成窄尺寸分布纳米管的方法,可将 PS-*b*-PEO/酚醛树脂转化为碳纳米管,比表面积高达 662 m²/g^[15]。在三维连续介孔结构方面,Malgras 等以 PS-*b*-PEO 嵌段共聚物在三溶剂体系中自组装成体心立方模板,进而制备了具有连续横向垂直孔隙度的 TiO₂ 介孔膜,孔径范围从 10~20 nm^[16]。Lin 等通过调节 PS 体积分数,得到了具有 *Pn3m* 和 *p6mm* 对称性的结构,并以此为模板进一步合成了不同介孔材料^[17]。Cho 等在合成方法上进行改进,用弱路易斯酸,如铁(Ⅲ)、铝(Ⅲ)、硼酸等,代替强酸作为催化剂。他们发现硼酸比其他路易斯酸更能有效地制备出具有双峰孔隙度的介孔结构,其比表面积高达 836 m²/g^[18]。

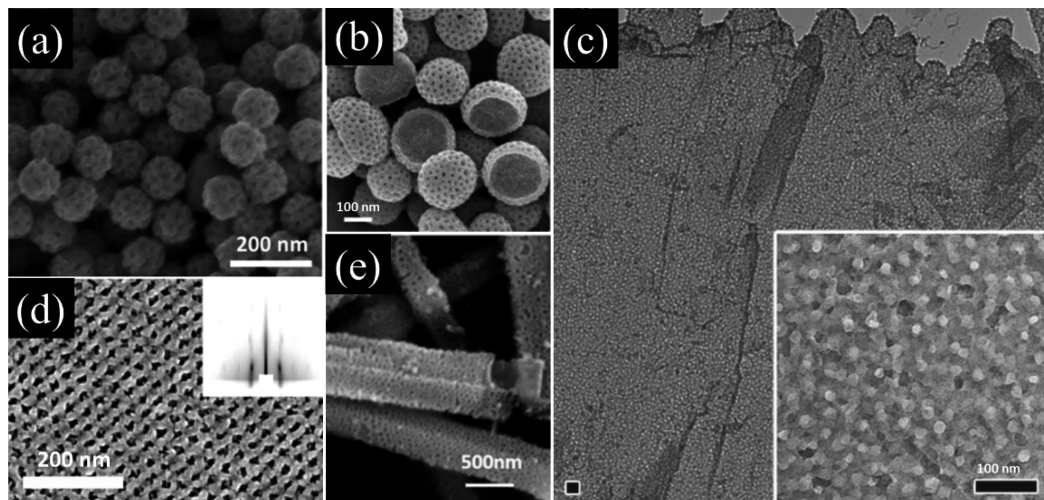


图 3 不同形貌的无机多孔材料:(a) 介孔 RhCu 双金属球^[10](2018 American Chemical Society 版权许可);
(b)“碗形”介孔聚多巴胺纳米粒子^[11](2016 American Chemical Society 版权许可);(c) mPPy 纳米片^[13]
(2016 WILEY 版权许可);(d) 互相连通的介孔 TiO₂^[16](2020 American Chemical Society 版权许可);
(e) 介孔 Mo₂C/碳纳米管^[14](2018 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 Inorganic porous materials with different morphologies: (a) Mesoporous bimetallic RhCu alloy nanospheres (Reprinted with permission from Ref. [10]; Copyright 2018 American Chemical Society); (b) Bowl-like mesoporous particles (Reprinted with permission from Ref. [11]; Copyright 2016 American Chemical Society); (c) mPPy nanosheets (Reprinted with permission from Ref. [13]; Copyright 2016 WILEY); (d) Interconnected mesoporous TiO₂ thin films (Reprinted with permission from Ref. [16]; Copyright 2020 American Chemical Society); (e) Mesoporous Mo₂C/carbon hybrid nanotubes (Reprinted with permission from Ref. [14]; Copyright 2018 American Chemical Society)

在软模板法中,有三种常见的孔径调控方法。第一种是调节嵌段共聚物的分子量。Tian 等以 PS-*b*-PEO 溶液自组装形成的球形胶束为模板,多巴胺为碳源,制备了介孔氮掺杂碳球,他们通过调节 PS-*b*-PEO 的分子量和体积分数,可以控制介孔碳球孔径为 8~33 nm(图 4)^[19]。然而,合成一系列不同参数的嵌段共聚物往往比较耗时。第二种调整孔径方法是使用“溶胀剂”,例如同种类的均聚物。它们可以选择性地进入嵌段共聚物的特定相区,进而改变溶液中的胶束尺寸。Reid 等在聚异丁烯-*b*-聚环氧乙烷(PIB-*b*-PEO)中加入聚异丁烯均聚物(PIB),并与铝硅酸盐溶胶共组装。利用共混增大 PIB 相的总体积,可以使孔径增加 45%以上^[20]。第三种调整孔径方法是改变制备条件。Song 等在以聚二甲基硅氧烷-*b*-甲基丙烯酸甲酯聚乙炔[PDMS-*b*-MA(PEO)]为模板,钛酸四异丙酯为前驱体,合成介孔二氧化钛过程中,利用原位掠入射小角中子散射(grazing incidence small-angle neutron scattering, GISANS)研究了温度

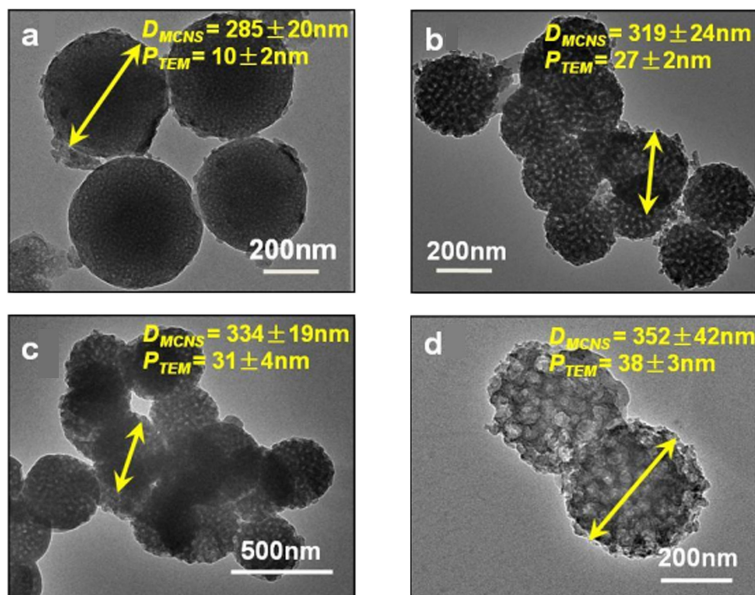


图 4 不同尺寸的介孔碳纳米球^[19] (2016 Wiley 版权许可)

Figure 4 Mesoporous carbon nanospheres with different-sized pores (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright 2016 Wiley)

对于二氧化钛的孔径的影响,发现温度越高,孔径越大^[21]。目前,研究者已经发展出了一些调控软模板法成孔的成熟方法,可以用于制备特定孔径的无机介孔材料^[22~24]。

利用软模板法制备介孔材料操作简单、孔径可控。相关材料在能量存储、吸附分离和催化等方面展现出了显著的应用价值。Wang 等通过 MXene 纳米片和聚环氧乙烷-*b*-聚环氧丙烷-*b*-聚环氧乙烷 (F127)/三聚氰胺甲醛树脂自组装形成复合胶束,通过热处理后得到了一种“三明治状”的“碳@MXene@碳”介孔材料,比表面积达到 407 m²/g,孔容为 0.65 cm³/g。作为锂硫电池的电极材料,在 0.5 C 下, MXene@C/S 复合材料的可逆容量在 945 mA·h/g 左右^[25]。Tan 等同样使用 F127 作为模板,以三仲丁氧基铝作为前驱体,制备了有序的介孔氧化铝(γ -Al₂O₃),其对二氧化碳的吸附量可达 196 m²/g,对刚果红的吸附量在 103 mg/g 左右^[26]。此外,介孔金属材料具有高比表面积和丰富的功能位点(如不饱和原子),在电催化中有着潜在的应用价值。Yamauchi 等利用软模板法和电化学沉积技术相结合,以 PS-*b*-PEO 为模板,四氯金酸(HAuCl₄)、氯化钯(II)(PdCl₂)、四氯铂(II)酸钾(K₂PtCl₄)分别作为金、钯和铂的前驱体,仅需 4 h 即可制备出介孔金属薄膜。利用这种介孔金属薄膜制备的传感器,检测葡萄糖的灵敏度高达 291.6 μ A/mM·cm²^[27]。该材料在乙醇氧化和甲醇氧化反应中也表现出了良好的催化效果。

2 刻蚀法

嵌段共聚物由两种或者两种以上高分子链段通过共价键连接而成。由于不同链段的化学结构不同,通过选择性移除自组装结构中的某一相区,即可得到有序的孔洞结构(图 5)。这类方法可被称为“刻蚀法”。根据高分子链段的化学结构的差异,可以采用不同刻蚀方法,如碱水解、紫外线降解、臭氧分解、氢氟酸刻蚀等。常见的易刻蚀高分子有聚异戊二烯(PI)、聚乳酸(PLA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、PEO 等。

Hillmyer 等采用聚合诱导微相分离 (polymerization-induced microphase separation, PIMS) 在聚乳酸大分子链转移剂的存在下,以苯乙烯和二乙烯基苯为原料进行本体聚合,制备了具有双连续结构的交联结构。通过对聚乳酸相区的刻蚀,最终得到孔洞尺寸为 3.1 nm 的介孔材料,比表面积高达 796 m²/g^[28]。他们进

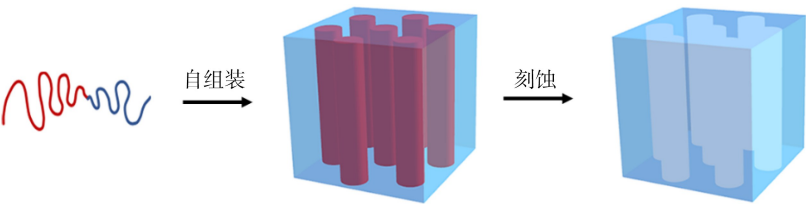


图 5 刻蚀法制备有机多孔材料示意图

Figure 5 Schematic diagram of organic porous materials prepared by etching method

一步通过引入 4-乙烯基氯化苄,结合“超交联 (hyper-cross-linking)”和嵌段聚合物微相分离,将孔洞的尺寸减小到 2.6 nm^[29]。此外,Seo 等在增加不同嵌段之间相互作用参数的情况下,进一步提高嵌段聚合物前驱体的交联密度,成功制备出孔径仅为 1.1 nm 的多孔材料^[30]。

此外,刻蚀法可以与其他高分子加工技术联用,制备更为复杂的孔洞结构。Sharma 等利用静电纺丝工艺将聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯 (PS-*b*-PMMA) 制成纳米纤维。然后,将纤维暴露在紫外线下除去 PMMA,形成多孔纳米纤维,比表面积可达 8~135 m²/g,孔径分布为 13~29 nm^[31]。Billon 等结合呼吸图法,利用聚乳酸-*b*-聚苯乙烯 (PLA-*b*-PS) 制备了具有蜂窝状大孔和纳孔的薄膜材料,大孔孔径为 0.9~2.3 μm,小孔孔径约 15~20 nm^[32]。Chung 等通过开环聚合和“可逆加成-断裂链转移聚合”,合成了三嵌段共聚物聚己内酯-*b*-聚乳酸-*b*-聚甲基乙烯基酮 (PCL-*b*-PLA-*b*-PMVK),通过油/水单乳化液蒸发法制备了直径为 1 μm 的微球,利用紫外光(312 nm)移除 PMVK 链段,得到了多孔纳米球(图 6)^[33]。

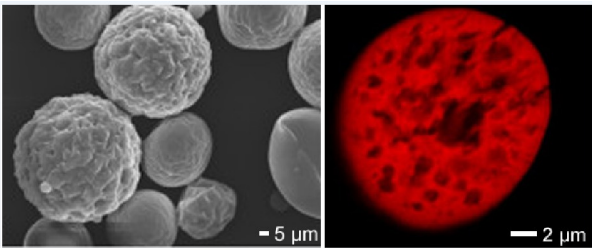


图 6 嵌段共聚物结合乳液法制备的多孔纳米球^[33] (2021 MDPI 版权许可)

Figure 6 Porous nanospheres prepared by block copolymer combined with emulsion method
(Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2021 MDPI)

此外,刻蚀法还可以通过适当的方法将特定化学基团引入孔道的内表面,实现孔壁亲疏水性的调控及功能化。Fabbri 等利用 PEO 与间苯二酚的氢键相互作用,得到 PS-*b*-PEO/间苯二酚配合物形成的层状结构,在移除间苯二酚之后,即可得到孔壁上修饰有 PEO 的多孔材料^[34]。此外,Kim 等将十二烷基苯磺酸 (DBSA) 加入到 PS-*b*-PEO 中,通过水洗除去 DBSA,得到孔壁接枝有 PEO 的亲水性孔洞^[35]。Malafronte 等则利用 PEO 和聚(*L*-丙交酯)(PLLA)的部分混溶性,通过 PS-*b*-PLLA 和 PS-*b*-PEO 的共组装构建接枝有 PEO 的孔壁。这种介孔材料对肌红蛋白具有良好的吸附效果(图 7)^[36]。Nunes 等合成聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸叔丁酯(PS-*b*-PtBA)两嵌段共聚物,得到了六方对称柱状相结构;在水解除去叔丁基后,得到了孔壁富含羧基的介孔材料^[37]。Grande 等以端基带溴的聚乳酸作为大分子引发剂,引发 4-叠氮甲基苯乙烯(4-AMS)和苯乙烯进行共聚,得到两嵌段共聚物 PLA-*b*-P(S-stat-4-AMS)。通过碱液水解 PLA,形成孔壁接有三唑基的多孔聚苯乙烯^[38]。Ho 等使用含有萘酰亚胺(peryene)连接结构的嵌段共聚物 PS-peryene-PLLA,刻蚀除去 PLLA 相区后,可以得到孔壁上修饰有萘酰亚胺荧光基团的多孔结构^[39]。

通过刻蚀法制备介孔材料具有孔径可调、易于功能化等优点,在模板、吸附、电极材料等方面都具有潜在的应用。Morris 等将 PS-*b*-PEO 涂在衬底上,刻蚀掉 PEO 后得到了垂直取向的多孔模板,进一步对衬底进行蚀刻,制备出均匀排列且尺寸小于 25 nm 的圆柱形纳米孔阵列^[40]。Chiu 等则以 PS-*b*-PDMS

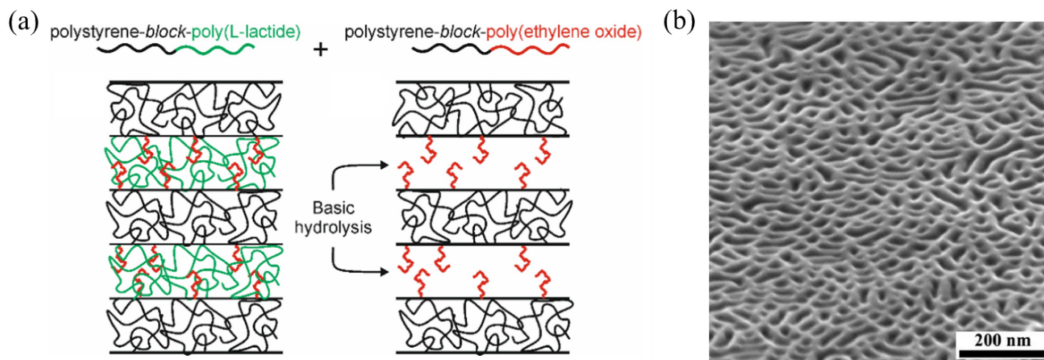


图 7 (a) 由 PS-*b*-PLLA/PS-*b*-PEO 构建孔壁接枝有 PEO 的多孔聚苯乙烯薄膜示意图;

(b) 孔壁接枝有 PEO 的多孔聚苯乙烯薄膜^[36] (2019 Wiley 版权许可)

Figure 7 (a) Schematic diagram of porous polystyrene film with PEO-rich pores constructed from PS-*b*-PLLA/PS-*b*-PEO blends; (b) polystyrene film with PEO-rich pores (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2019 Wiley)

形成具有双连续结构的介孔材料为模板,通过“无电电镀”制备了多孔纳米金^[41]。Huang 等以 PS-*b*-PLA 为前驱体,结合超交联自组装和 Scholl 反应制备了开放式管状有机纳米管 (MONTs),其比表面积为 448~1448 m²/g,孔径为 1.3~5.3 nm,对甲酚的最大吸附量为 670 mg/g。这种有机纳米管可以通过碳化形成可用作电极材料的微孔碳纳米管 (MCNTs)。研究表明,在电流密度为 0.5 A/g 时,MCNTs 的比电容可达 192 F/g 时;在电流密度为 10 A/g 条件下经过 5000 次循环,容量保持率仍可达 97%^[42]。Kong 等利用 PS-*b*-PMMA 制备的多孔碳材料具有多层级孔洞结构,比表面积在 248~335 m²/g。这种多孔碳材料可以作为电容器电极材料,电流密度 0.5 A/g 下的最高比电容可达 204 F/g,在电流密度为 1 A/g 的条件下经过 5000 次循环,电极的容量保持率基本维持在 98%^[43]。Peinemann 等通过嵌段共聚物自组装、非溶剂诱导相分离和化学降解相结合,制备了一种具有超高孔隙率和均匀孔径的聚苯乙烯膜,孔径为 6.5~29.4 nm,膜压可达到 300 kPa,对不同的蛋白质均具有高效分离性^[44]。

3 溶胀致孔法

高分子在相应的溶剂中会发生溶胀或溶解。当具有自组装结构的嵌段共聚物浸入选择性溶剂中时,一种链段因吸收溶剂发生体积膨胀,另一种链段则基本保持原有的结构。在干燥的过程中,溶胀相区随着溶剂的挥发发生体积收缩,从而形成孔洞。这种通过嵌段共聚物的“溶胀-干燥”过程制备多孔结构的方法称为“溶胀致孔法 (swelling-induced method)” (图 8)^[45,46]。

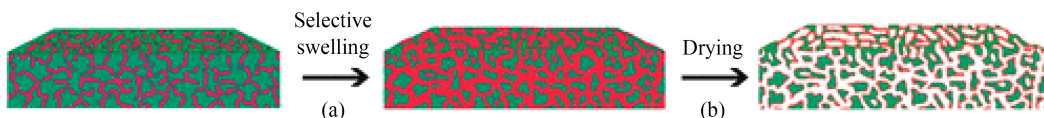


图 8 溶胀致孔法制备介孔材料示意图^[45] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 Schematic diagram of preparing mesoporous materials by swelling-induced method (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2020 American Chemical Society)

2001 年,Sohn 等报道了聚苯乙烯-*b*-聚(4-乙烯基吡啶) (PS-*b*-P4VP) 形成的胶束结构在乙醇中会发生溶胀^[47]。次年,Boontongkong 等在聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸 (PS-*b*-PAA) 中观察到 PAA 在溶剂中选择性膨胀,经干燥处理后形成孔洞结构^[48]。该报道首次提出了利用嵌段共聚物“溶胀-干燥”的方法制备多孔结构的可行性。溶胀致孔法制备多孔结构的必要条件是两种链段在具有相分离能力的同时,在同一溶剂中具有不同的溶解度。常用溶胀致孔制备多孔结构的嵌段共聚物有 PS-*b*-PAA、PS-*b*-P4VP、聚苯乙烯-

b-聚(2-乙烯基吡啶)(PS-*b*-P2VP)、PS-*b*-PEO 等,致孔溶剂多为水或醇类。近年来出现了一些新的嵌段共聚物,扩大溶胀致孔法的应用范围。Cho 等将含氟聚降冰片烯嵌段共聚物在含氟溶剂下诱导成孔,得到的介孔膜具有高度疏水性,进一步使用正交非溶剂气相诱导相分离,经过氟溶剂选择性溶胀,实现了分层多孔结构^[49]。Yang 等设计了一种由聚砜(PSF)和聚乙二醇(PEG)组成的嵌段共聚物 PSF-*b*-PEG,经过丙酮/正丙醇混合物中选择性溶胀,产生沿孔壁修饰有聚乙二醇链的纳米孔膜,平均孔隙宽度约为 30 nm^[50]。“溶胀致孔”现已发展成为一种较为成熟的制孔方法,可以应用于各种不同形态的材料,如一维纳米纤维、二维纳米薄膜和三维块体材料^[51,52]。

在溶胀成孔过程中,溶剂、温度和时间对孔洞的形成过程有着显著影响(图 9)^[53~55]。Yan 等研究了 PS-*b*-P2VP 在不同溶剂中的溶胀行为。当使用一元醇作为溶胀剂,随着碳链的增加,形成的孔洞变大。这是由于碳链的增加使得一元醇与 PS 的亲合力逐渐提高,PS 链的运动能力增强,进而发生更大程度的溶胀变形。但是,过度膨胀会导致嵌段共聚物的胶束化,破坏 PS 基质^[53]。所以,选择合适碳链长度的一元醇(如乙醇)作为膨胀剂,既能保证薄膜良好的孔隙度,又不会导致聚合物大幅度变形。此外,研究者发展出一些可以促进链段溶胀的手段。例如,Shi 等将 PS-*b*-P2VP 置于 60 °C 的乙醇中,同时利用微波进行处理,在几秒钟内就能使 P2VP 完成溶胀^[56]。此外,Wang 等在乙醇中加入 1,4-二氧六环(DOX),借助 DOX 增强 PS 的迁移率,在无需加热的情况下也可快速形成纳米孔洞结构^[57]。

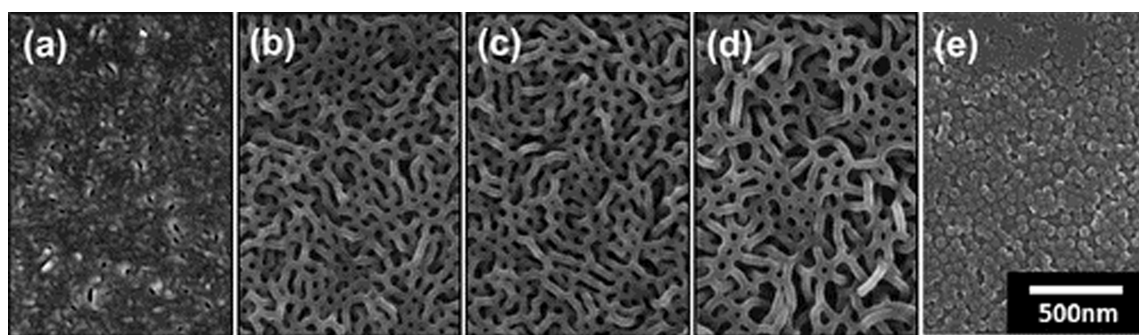


图 9 PS-*b*-PVP 膜在不同溶胀条件下制备的多孔结构^[55]: (a) 乙醇/55 °C/6 h, (b) 乙醇/65 °C/15 h, (c) 乙醇/65 °C/24 h, (d) 乙醇/75 °C/24 h, (e) 醋酸/60 °C/10 min (2016 American Chemical Society 版权许可)

Figure 9 The porous structures of PS-*b*-PVP membranes were prepared under different swelling conditions;

(a) ethanol/55 °C/6 h, (b) ethanol/65 °C/15 h, (c) ethanol/65 °C/24 h, (d) ethanol/75 °C/24 h,

(e) acetic acid/60 °C/10 min (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright 2016 American Chemical Society)

采用膨胀致孔法制备多孔材料时,嵌段共聚物只是发生体积膨胀,并没有损失任何组分,在必要的条件下孔洞可以闭合。因此,通过这种方式制备的介孔材料具有孔洞的“开-关”响应性。Yan 等将 PS-*b*-P2VP 的嵌段共聚物膜依次暴露于 P2VP 的选择性溶剂热乙醇和 PS 的选择性溶剂环己烷中,可以实现膜在开孔和闭孔之间进行切换^[58]。此外,选择特定的组成或对孔壁进行修饰,可实现多孔材料相应的功能。Sun 等将 PS-*b*-P2VP 在热乙二醇进行重构制备圆柱形和相互连接网络状的多孔通道。以此为模板,吸附三水合四氯金(Ⅲ)酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)并还原可制成含 Au 纳米多孔材料($\text{AuNSs}^3 @ \text{PT}$)(图 10)^[59]。Zhou 等合成了聚(2-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯)-*b*-聚苯乙烯(PDMAEMA-*b*-PS),借助溶胀致孔法制备了孔洞结构。这种多孔材料孔壁表面富含的 PDMAEMA 能够吸附金氰化钾 $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$ 。多孔的纳米结构提供了更多曲折的通道,增加了流动反应中反应物与金离子接触的机会,提高了催化反应效率,此流动反应器在催化硝基苯酚转化为氨基苯酚的反应中催化效率可达 100 %^[60]。

4 结语

本文对近年来利用嵌段共聚物制备介孔材料的三种方法进行了介绍。这三种方法都是以嵌段共聚

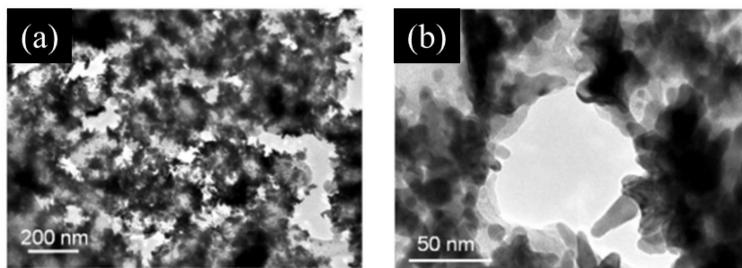


图 10 低倍(a)和高倍(b)下的 AuNSs³@PT^[59] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 10 AuNSs³@PT at low magnification (a) and high magnification (b) (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2020 American Chemical Society)

物为出发点,通过“自下而上”的策略,结合嵌段共聚物的特点实现介孔材料的制备。“软模板法”以嵌段共聚物作为模板化试剂引导无机前驱体进行自组装,进而将前驱体转化为无机材料,为无机介孔材料的制备提供了一种高效、便捷的途径。“刻蚀法”通过选择性移除某一相得到孔洞,从微相分离的有序纳米结构出发制备出有机多孔材料,可实现对孔径调控和孔壁的功能化。“溶胀致孔法”利用嵌段共聚物链段的选择性“溶胀-干燥”形成有机多孔结构,制备过程中没有质量损失,可以实现孔洞开关闭合。

利用嵌段共聚物制备介孔材料的研究已经取得了相当显著的进展。但是,目前仍然存在着一些有待解决的问题。例如,在软模板法中,对于两亲性嵌段共聚物与金属前驱体之间的非均相界面结构与形貌演化的研究报道较少。对这一复杂的过程认知的缺失,制约了多组分介孔金属基材料(介孔合金材料)的开发。此外,尽管软模板制备的无机介孔材料具有很高的孔隙率,但材料块体易碎,无法像聚合物材料一样进行加工。选择性刻蚀法可精确复制嵌段共聚物的相分离结构,但只限于可被刻蚀的相区,制备出的孔洞为互补结构。同时,刻蚀过程有时还会造成介孔材料机械强度降低。溶胀致孔法制备的介孔材料孔径通常局限在 10~50 nm,如何拓展孔洞尺度的范围还需进一步的探索。另外,受到两嵌段共聚物本体相结构的制约,溶胀致孔法可得到的孔洞形貌比较有限。

随着社会和经济的发展,人们对于介孔材料的需求也发生了相应的变化。一方面,制备具有良好机械强度、高耐久性、高稳定性、高选择性的介孔材料是今后的研究重点;另一方面,将不同的方法、不同的体系、不同的工具进行结合,实现低成本、高精度介孔结构的制备是合成方法学的研究重点。此外,未来相关的研究还需解决制备工艺的成本与碳排放等问题。

参考文献:

- [1] Sing K S. Pure Appl Chem, 1985, 57(4): 603~619.
- [2] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. J Am Chem Soc, 1956, 78(11): 2656~2657.
- [3] Bates F S, Fredrickson G H. Annu Rev Phys Chem, 1990, 41(1): 525~557.
- [4] Botiz I, Darling S B. Mater Today, 2010, 13(5): 42~51.
- [5] Cochran E W, Garcia-Cervera C J, Fredrickson G H. Macromolecules, 2006, 39(12): 4264~4264.
- [6] Matsen M W, Bates F S. Macromolecules, 1996, 29(4): 1091~1098.
- [7] Matsen M W, Schick M. Phys Rev Lett, 1994, 72(16): 2660.
- [8] Tseng Y C, Darling S B. Polymers, 2010, 2(4): 470~489.
- [9] Liu R, Shi Y, Wan Y, Meng Y, Zhang F, Gu D, Chen Z, Tu B, Zhao D. J Am Chem Soc, 2006, 128(35): 11652~11662.
- [10] Jiang B, Kani K, Iqbal M, Abe H, Kimura T, Hossain M S A, Anjaneyulu O, Henzie J, Yamauchi Y. Chem Mater, 2018, 30(2): 428~435.
- [11] Guan B Y, Yu L, Lou X W. J Am Chem Soc, 2016, 138(35): 11306~11311.
- [12] Nuruzzaman M, Liu Y J, Rahman M M, Naidu R, Dharmarajan R, Shon H K, Woo Y C. Langmuir, 2018, 34(45): 13584~13596.
- [13] Liu S, Wang F, Dong R, Zhang T, Zhang J, Zhuang X, Mai Y, Feng X. Adv Mater, 2016, 28(38): 8365~8370.

- [14] Hou D, Zhang J C, Li Q, Zhang P F, Chen C S, Yan D Y, Mai Y Y. *Langmuir*, 2018, 34(37): 10924~10931.
- [15] Zhao J M, Huang W, Si P C, Ulstrup J, Diao F Y, Zhang J D. *Annu Rev Phys Chem*, 2018, 39(12): 1800125.
- [16] Malgras V, Shirai Y, Takei T, Yamauchi Y. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(37): 15815~15822.
- [17] Lin Z, Liu S, Mao W, Tian H, Wang N, Zhang N, Tian F, Han L, Feng X, Mai Y. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(25): 7135~7140.
- [18] Pal N, Sunwoo Y, Park J S, Kim T, Cho E B. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2522.
- [19] Tian H, Lin Z, Xu F, Zheng J, Zhuang X, Mai Y, Feng X. *Small*, 2016, 12(23): 3155~3163.
- [20] Reid B, Alvarez-Fernandez A, Schmidt-Hansberg B, Guldin S. *Langmuir*, 2019, 35(43): 14074~14082.
- [21] Song L, Rawolle M, Hohn N, Gutmann J S, Frielinghaus H, Mueller-Buschbaum P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(35): 32552~32558.
- [22] Hohn N, Hetzenecker A E, Giebel M A, Geier S, Biessmann L, Korstgens V, Saxena N, Schlipf J, Ohm W, Deimel P S, Allegretti F, Barth J V, Roth S V, Fassler T F, Muller-Buschbaum P. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 2048~2055.
- [23] Alvarez-Fernandez A, Reid B, Suthar J, Choy S Y, Fornerod M J, Mac Fhionnlaoich N, Yang L X, Schmidt-Hansberg B, Guldin S. *Nanoscale*, 2020, 12(35): 18455~18462.
- [24] Kuo T J, Rueschhoff L M, Dickerson M B, Patel T A, Faber K T. *Scr Mater*, 2021, 191: 204~209.
- [25] Wang J, Chang Z, Ding B, Li T, Yang G L, Pang Z B, Nakato T, Eguchi M, Kang Y M, Na J, Guan B Y, Yamauchi Y. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(44): 19570~19575.
- [26] Seah G L, Wang L Y, Tan L F, Tipjanrawee C, Sasangka W A, Usadi A K, Mcconnachie J M, Tan K W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(30): 36117~36129.
- [27] Lim H, Kani K, Henzie J, Nagaura T, Nugraha A S, Iqbal M, Ok Y S, Hossain M S A, Bando Y S, Wu K C W, Kim H J, Rowan A E, Na J, Yamauchi Y. *Nat Protoc*, 2020, 15(9): 2980~3008.
- [28] Schulze M W, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 997~1007.
- [29] Seo M, Kim S, Oh J, Kim S J, Hillmyer M A. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(2): 600~603.
- [30] Lee J, Seo M. *ACS Nano*, 2021, 15(5): 9154~9166.
- [31] Nathani A, Adaval A, Karim A, Sharma C S. *Surf Interfaces*, 2018, 12: 168~178.
- [32] Bertrand A, Bousquet A, Lartigau-Dagron C, Billon L. *Chem Commun*, 2016, 52(61): 9562~9565.
- [33] Kim T, Lee S, Park S Y, Chung I. *Polymers*, 2021, 13(22): 3964.
- [34] Iannarelli L, Nisticò R, Avetta P, Lazzari M, Magnacca G, Calza P, Fabbri D, Scalarone D. *Eur Polym J*, 2015, 62: 108~115.
- [35] Lee J W, Kim J H, An D J, Lee J K, Kim N, Kim S H. *Macromol Res*, 2019, 27(10): 974~981.
- [36] Malafrente A, Auriemma F, Santillo C, di Girolamo R, Barker R, Gerelli Y, de Rosa C. *Adv Mater Interfaces*, 2020, 7(5): 1901580.
- [37] Musteata V E, Chisca S, Meneau F, Smilgies D M, Nunes S P. *Faraday Discuss*, 2018, 209: 303~314.
- [38] Trejo-Maldonado M, Elizalde L E, Le Droumaguet B, Grande D. *React Funct Polym*, 2021, 164: 104919.
- [39] Li M C, Ousaka N, Wang H F, Yashima E, Ho R M. *ACS Macro Lett*, 2017, 6(9): 980~986.
- [40] Ghoshal T, Holmes J D, Morris M A. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 1~11.
- [41] Chiu P T, Chien Y C, Georgopanos P, Sun Y S, Avgeropoulos A, Ho R M. *IUCrJ*, 2019, 6: 259~266.
- [42] He Z D, Wang T Q, Xu Y, Zhou M H, Yu W, Shi B Y, Huang K. *J Phys Chem C*, 2018, 122(16): 8933~8940.
- [43] Li K, Zhang W B, Zhao Z Y, Zhao Y, Chen X W, Kong L B. *Nano*, 2018, 13(8): 1850091.
- [44] Shevate R, Kumar M, Karunakaran M, Canlas C, Peinemann K V. *J Mater Chem A*, 2018, 6(10): 4337~4345.
- [45] Zhou J, Wang Y. *Macromolecules*, 2020, 53(1): 5~17.
- [46] Wang Y, He C, Xing W, Li F, Tong L, Chen Z, Liao X, Steinhart M. *Adv Mater*, 2010, 22(18): 2068~2072.
- [47] Sohn B H, Yoo S I, Seo B W, Yun S H, Park S M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(50): 12734~12735.
- [48] Boontongkong Y, Cohen R E. *Macromolecules*, 2002, 35(9): 3647~3652.
- [49] Cho Y, Kim Y, Choi T L, Lim J, Char K. *Polym Chem*, 2018, 9(25): 3536~3542.
- [50] Yang H, Shi X, Chu S, Shao Z, Wang Y. *Adv Sci*, 2021, 8(7): 2003096.
- [51] Wang Y, Li F. *Adv Mater*, 2011, 23(19): 2134~2148.
- [52] Guo L, Wang Y. *Macromolecules*, 2015, 48(23): 8471~8479.
- [53] Yan N, Wang Y. *J Polym Sci Polym Phys*, 2016, 54(9): 926~933.
- [54] Yang Z, Wang Z, Yao X, Wang Y. *Langmuir*, 2012, 28(5): 3011~3017.
- [55] Wang Y. *Acc Chem Res*, 2016, 49(7): 1401~1408.

- [56] Shi X S, Wang X Y, Wang Y J, Wang Y. *Macromolecules*, 2020, 53(9): 3619~3626.
- [57] Wang Y J, Zhang C X, Zhou J M, Wang Y. *J Membr Sci*, 2020, 608(5): 118186.
- [58] Yan N, Wang Y. *Soft Matter*, 2015, 11(35): 6927~6937.
- [59] Junisu B A, Sun Y S. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(8): 7950~7962.
- [60] Zhou J, Zhang C, Wang Y. *Polym Chem*, 2019, 10(13): 1642~1649.

Research Progress in Fabrication of Mesoporous Materials *via* Block Copolymers

LIU Xiang, WEN Tao*

(*Guangdong Key Laboratory of Functional and Intelligent Hybrid Materials and Devices, South China Advanced Institute of Soft Matter Science and Technology, School of Molecular Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: Porous materials have received great attention due to their potential applications in various fields. Mesoporous materials with channel sizes of 2—50 nm have high specific surface area and pore volume. Also, the nanochannels of mesoporous materials possess the confinement effects. Therefore, mesoporous materials are not only of importance in separation, adsorption, and catalysis, but also have great potential in energy storage, environmental treatment, and electronics. Controlled size and morphologies, as well as the chemistry of pore walls, are critical to the performance of mesoporous materials. Block copolymers can form ordered structures at mesoscopic scale through microphase separation, which provides an ideal platform for the preparation of mesoporous materials. In this review, the methods of preparing mesoporous materials *via* block copolymers are summarized.

Key words: Block copolymers; Microphase separation; Mesoporous materials; Etching; Selective swelling