

特约专栏

形貌可控有机多孔聚合物：合成、功能化和应用

张 慧¹, 张 丽², 余海涛², 黄 琨²

(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306)

(2. 华东师范大学化学与分子工程学院, 上海 200241)

摘 要: 有机多孔聚合物具有高的比表面积、优异的化学稳定性和丰富的构建方法, 在吸附、分离和多相催化等多个领域具有广阔的应用前景。材料的结构、形貌在很大程度上决定了材料性能。为拓展有机多孔聚合物在更多领域的应用, 形貌可控的有机多孔聚合物逐渐成为新的研究方向。通过合理的结构设计和采用不同的化学修饰方法, 可获得具有不同形貌与性能的有机多孔聚合物, 它们在不同方面展现出较好的应用潜力。针对形貌可控有机多孔聚合物的国内外研究现状, 综述了形貌可控有机多孔聚合物的合成策略、功能化方法和应用领域, 并对其今后的发展趋势做出了展望。

关键词: 形貌可控; 有机多孔聚合物; 材料合成; 功能化; 应用领域

中图分类号: TB383.4; TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)09-0697-15

Morphologically Controllable Organic Porous Polymers: Synthesis, Functionalization and Application

ZHANG Hui¹, ZHANG Li², YU Haitao², HUANG Kun²

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

(2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: Based on the high surface area, excellent chemical stability and various preparation methods, organic porous polymers have broad application prospects in many fields including adsorption, separation and heterogeneous catalysis. The structure and morphology of the materials determine material properties to a great degree. To expand the application of organic porous polymers in more fields, organic porous polymers with controllable morphology have gradually become a new research direction. Organic porous polymers with different morphologies and properties can be obtained with reasonable structural design and various chemical modification methods, which shows good application potential in different aspects. In this paper, the synthesis strategy, functionalization methods and application of morphologically controllable organic porous polymers are reviewed based on the research situation at home and abroad, and the future development trends are also put forward.

Key words: controllable morphology; organic porous polymers; material synthesis; functionalization; application area

1 有机多孔聚合物概述

近年来, 一类由 C, H, O, N 和 B 等轻质元素组成的新型多孔材料——有机多孔聚合物(porous organic polymers, POPs)成为多孔材料领域的研究前沿^[1]。与传统

的无机多孔材料和金属-有机骨架材料相比, 有机多孔聚合物除了具有多孔材料的高比表面积和可调控的孔结构特性, 更重要的是有机合成方法的多样性为有机分子前驱体与分子网络的构建提供了丰富的合成路径和构建方式。例如碳-碳偶联反应、点击化学和氧化聚合等合成方法被成功地用于制备有机多孔聚合物。同时, 也可以通过目的地引入功能化的有机分子前驱体使最终的材料具有相应的性质, 通过调节前驱体的结构来调控材料的孔性质。其次, 一些有机多孔聚合物可以溶解于溶剂中, 并在溶剂条件下处理加工而不破坏孔结构, 可以利用聚合物材料易加工的特点, 把有机多孔聚合物制成薄膜^[2, 3], 这将大大增强其应用范围, 这是一些无机多孔

收稿日期: 2021-05-29 修回日期: 2021-08-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21574042, 51273066)

第一作者: 张 慧, 女, 1990 年生, 讲师,

Email: huizhang@shou.edu.cn

通讯作者: 黄 琨, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: k Huang@chem.ecnu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202105035

材料所不具备的特性。在大多数情况下,与通过非共价键连接成的分子网络结构较为脆弱相比,有机多孔聚合物都是通过共价键连接,在材料微孔性质得到保持的同时,分子网络结构更加稳固。近年来,有机多孔材料已经被应用于气体存储、多相催化和有机光电等领域^[4-7],并且有望在许多方面取代传统的无机多孔材料,从而引起了人们广泛的研究兴趣。

2 形貌可控有机多孔聚合物研究现状

有机多孔聚合物按照其结构特点可以分为以下 4 种类型:超交联聚合物(HCPs)^[8]、共价有机框架(COFs)^[9]、自具微孔聚合物(PIMs)^[10]和共轭微孔聚合物(CMPs)^[11]。随着对有机多孔聚合物材料研究的深入,各种新单体、新方法制备的新型材料不断出现,为了拓展其应用,人们关注的重点也转移到材料的功能化研究上来,应用的范围也从传统的吸附、分离和催化延伸到有机光电、储能和传感等新兴领域。但是,现有的一些策略制备的功能化有机多孔聚合物多为粉末固体,且形貌不可控。众所周知,材料的微、纳形貌是影响材料性能的一个重要因素。华中科技大学谭必恩课题组通过一种简单的乳液聚合将聚苯乙烯壳层包裹在二氧化硅纳米颗粒上,随后通过超交联反应并刻蚀二氧化硅核,得到了具有高比表面积的有机微孔聚合物空心微囊。相比于实心的超交联纳米颗粒,这种具有独特孔结构的中空微囊空腔可以作为储存药物的载体,从而大大提高纳米颗粒对于布洛芬的吸附量,并能通过孔径调节达到对药物控制释放的效果^[12]。韩国成均馆大学 Son 课题组则通过 Sonogashira 偶联反应制备得到了有机微孔聚合物纳米球和纳米管,并分别以它们为模板合成出 Co_3O_4 空心纳米球和 Fe_2O_3 纳米管,这些具有特殊形貌的无机纳米材料在催化和电化学方面展现出优异的性能^[13, 14]。现有的研究工作表明,有机多孔聚合物的微观形貌不仅可以对其性质产生重要的影响,而且也可以作为模板制备不同形貌的无机纳米材料。本文将从合成方法、功能化及应用等方面对形貌可控的有机多孔聚合物进行概述。

2.1 形貌可控有机多孔聚合物合成方法

目前,国内和国际上对形貌可控有机多孔聚合物的制备方法有诸多报道,主要集中在硬模板法、单体直接合成法、单分子软模板法和自组装法。

2.1.1 硬模板法

硬模板法是指以某一类物质作为空间填充物,除去该物质后可得到相应孔结构的合成方法,是目前制备具有特定形貌的有机多孔聚合物最常用且成熟的方法之一。通过硬模板法,可以较好地控制有机多孔聚合物的微观

形貌,并且可大批量制备结构完整、稳定性好的有机多孔聚合物。目前,被开发出的模板剂包括 SiO_2 纳米粒子、介孔 SiO_2 、沸石及交联聚合物等,模板去除后均可得到有序的孔状结构。Asher 等^[15]以单分散 SiO_2 颗粒为硬模板,通过分散聚合在外层包覆聚合物,后续利用氢氟酸(HF)去除 SiO_2 模板,从而得到单分散的空心聚合物粒子,空心核的尺寸及壳层厚度可以在一定范围内进行调控。贵州师范大学庄金亮课题组^[16]以 SiO_2 纳米球为模板,利用 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)自由基修饰的小分子单体与四(4-苯乙炔基)甲烷之间的 Sonogashira 偶联反应在 SiO_2 纳米球的表面包覆一层孔状聚合物材料,随后通过 HF 刻蚀掉内部的 SiO_2 模板,制备了 TEMPO 自由基功能化的聚合物空心纳米球(图 1)。中山大学吴丁财课题组^[17]则使用内部包覆 Ag 纳米粒子的 SiO_2 纳米球为模板,通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应在球外表面接枝聚苯乙烯壳层,再通过类似的超交联和 SiO_2 刻蚀处理,合成出包覆 Ag 纳米粒子功能化的微孔有机聚合物纳米球复合材料(图 2)。

复旦大学郭佳课题组^[18]利用具有不同形貌的聚甲基丙烯酸(PMAA)微球作为自牺牲模板,在 PMAA 表面进行炔基和卤素的 Sonogashira 偶联反应,通过一步法合成具有多种纳米结构的共轭微孔聚合物微胶囊(包括空心、花状、响铃等结构)。Son 课题组^[19-21]分别以 SiO_2 纳米球、 Fe_3O_4 纳米球和多面体金属-有机框架(MOF)材料为模板,利用 Sonogashira 偶联反应,制备出具有不同形貌特征的中空共轭微孔聚合物功能化材料。随后,他们又利用多面体 MOF 材料 ZIF-8 为模板,以 1,4-二碘苯和 4-(4-乙炔基苯基)甲烷为结构单体,通过类似的 Sonogashira 偶联反应,在 ZIF-8 表面合成出共轭微孔聚合物材

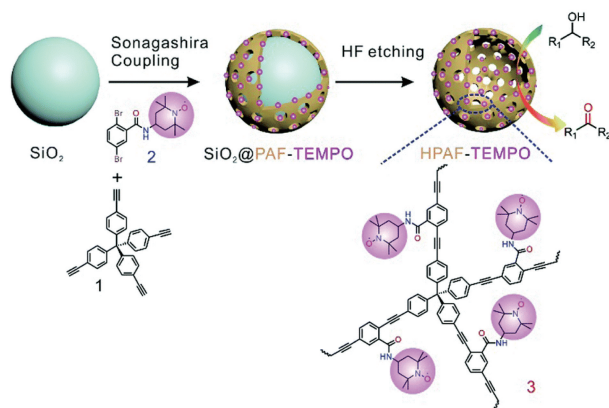


图 1 SiO_2 模板法制备 TEMPO 自由基功能化的中空有机纳米球^[16]

Fig. 1 Synthesis of TEMPO radical-functionalized hollow organic nanosphere by SiO_2 template method^[16]

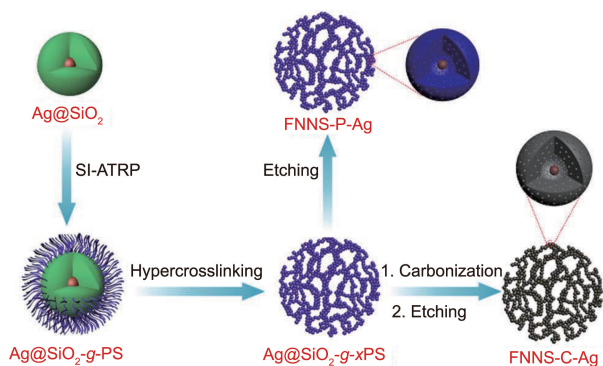


图2 硬模板法制备 Ag 纳米粒子功能化的微孔有机聚合物纳米球复合材料^[17]

Fig. 2 Ag nanoparticles-functionalized microporous organic polymer nanoparticles composite materials via hard template method^[17]

料,然后用冰乙酸刻蚀掉内部的 ZIF-8 模板,最后通过后修饰法,用氯磺化反应制备出磺酸功能化的中空共轭微孔聚合物纳米材料(图3)^[22]。然而,硬模板法中的模板制备和去除造成了反应步骤繁琐、资源浪费和环境污染等问题,而且在模板的去除过程中,容易导致材料形貌的破坏。因此,开发更为简单易行且能有效控制形貌的方法成为有机多孔聚合物研究的一个重要方向。

2.1.2 单体直接合成法

单体直接合成法是通过单体小分子之间的化学反应,一步合成制备出各种形貌的有机多孔聚合物,这种方法的特点是简单、易规模化。如图4所示,陕西师范大学蒋加兴课题组^[23]用芳香族小分子苯、萘、菲为结构单元,通过傅克烷基化反应,制备出了纳米管形貌的超交联有机微孔聚合物,并对其进行进一步碳化处理制得管状碳纳米材料。

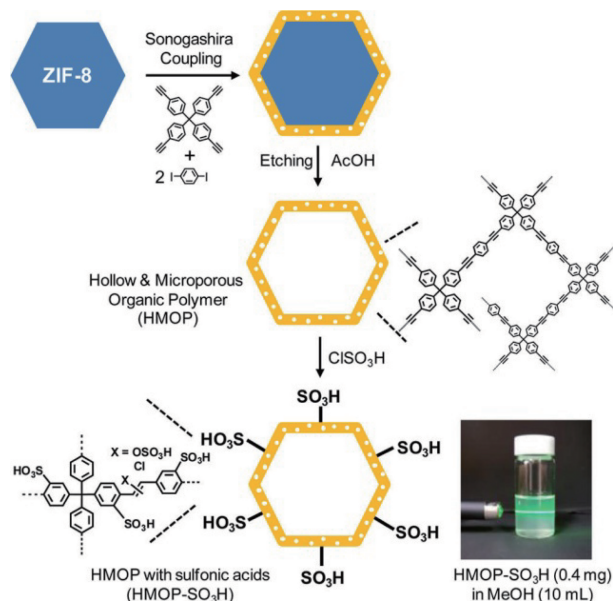


图3 硬模板法制备磺酸功能化的中空共轭微孔聚合物纳米材料^[22]

Fig. 3 Synthesis of sulfoacid functionalized hollow conjugated microporous polymer nanomaterials by hard template method^[22]

大连化学物理研究所邓伟桥课题组^[24]以特殊结构的炔基苯和溴苯为反应单体,利用 Sonogashira 交叉偶联反应,通过一步反应制备出比表面积高达 $1368 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的共轭微孔聚合物纳米管,这种管状材料对 CO_2 和 I_2 展现出了高的吸附率。韩国釜山大学 Kim 课题组^[25]则以苯甲醇、1,4-苯二甲醇、1,4-二氯甲苯等为单体,开创性地提出了路易斯酸-碱相互作用诱导自组装机理,通过一步超交联反应制备出了不同形貌(空心球和纳米管)的超交联有机微孔聚合物(图5)。

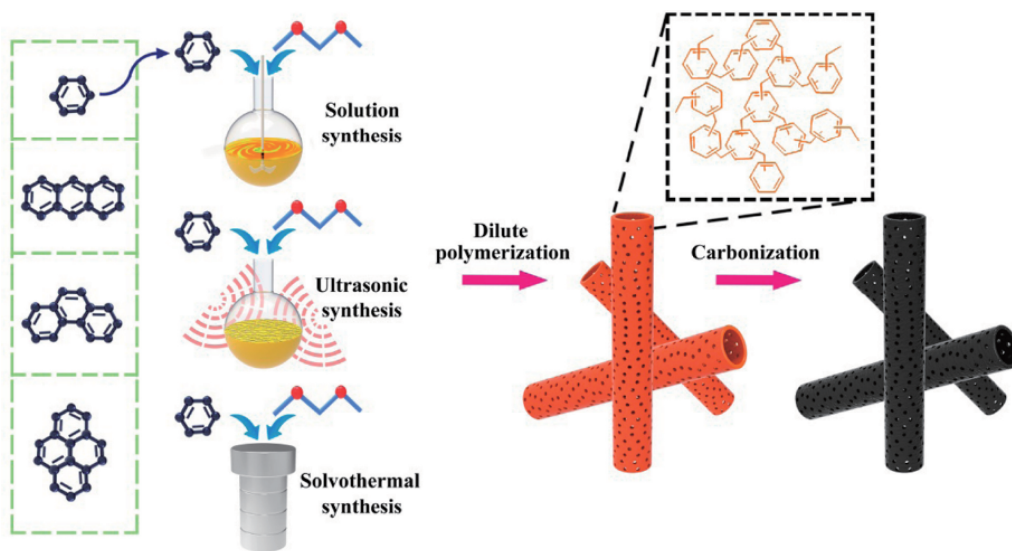
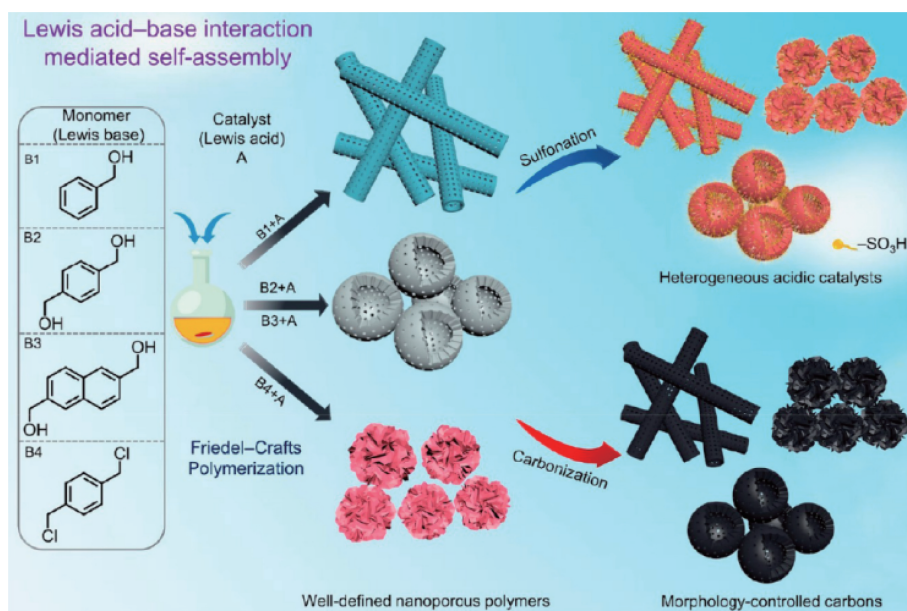


图4 芳香族小分子一步超交联法制备管状有机微孔聚合物^[23]

Fig. 4 Construction of tubular organic microporous polymer via one-step hyper-crosslinking reaction of small aromatic molecule^[23]

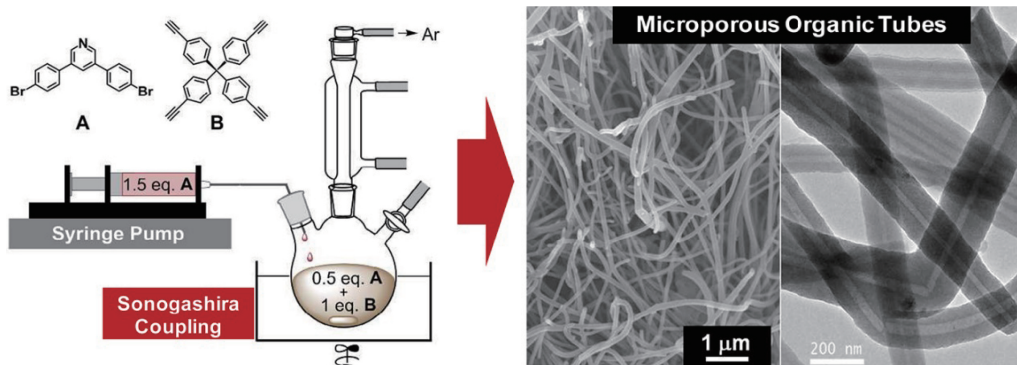
图 5 一步超交联反应制备不同形貌有机微孔聚合物^[25]Fig. 5 Synthesis of organic microporous polymer with different morphology via one-step hyper-crosslinking reaction^[25]

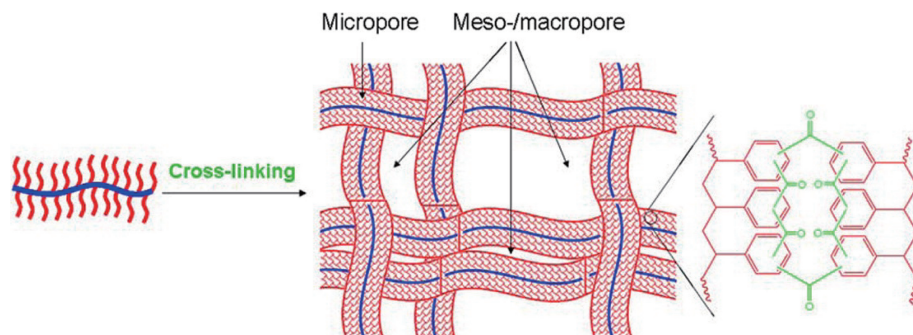
Son 课题组^[26]以 3,5-二(4-溴苯基)吡啶和四(4-乙炔基苯基)甲烷为结构单体,通过类似的一步 Sonogashira 偶联反应,直接制得了比表面积为 $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的纳米管状共轭微孔聚合物(图 6)。2020 年,南京邮电大学黄维课题组^[27]在这方面同样做了出色的工作。他们以有机小分子为原料,通过水热反应制备出具有均匀且可控空心球结构的三维 COFs 材料,该材料在气体吸附和电化学应用上均表现出优异的性能。

单体直接合成法虽具有方法简单、可规模化制备等优势,但该方法的材料可控性较差,反应条件较苛刻,将限制其在实际生产中的应用。特别地,单体直接合成法中可控形貌的形成机理还未得到深入研究,难以实现材料形貌的多样化和可设计性。

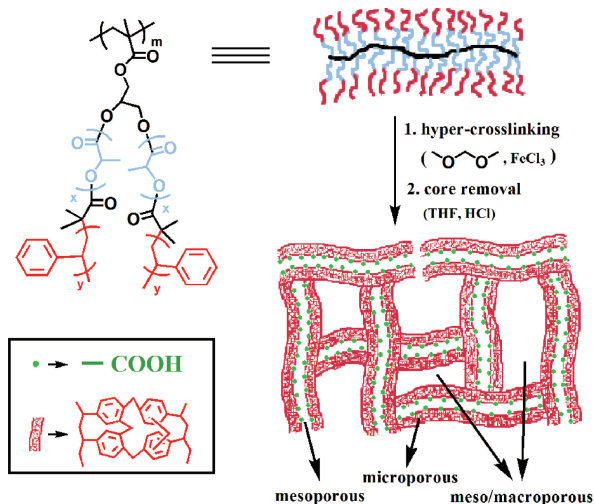
2.1.3 单分子软模板法

单分子软模板法是利用一种特殊结构的聚合物分子刷作为单分子软模板,制备出空心/非空心结构的纳米管/线状有机多孔聚合物。聚合物瓶状分子刷是一种具有特殊拓扑结构的大分子,其高密度支链间的空间位阻效应使大分子主链趋于伸展状态,在溶液中呈纳米尺度的柱状形貌,可以方便地作为一种单分子软模板用于制备纳米材料^[28]。如图 7 所示,Matyjaszewski 等较早开展了这方面的研究^[29],他们设计、合成了支链末端修饰有苯基的单组分聚苯乙烯瓶状分子刷,以聚苯乙烯瓶状分子刷为软模板,利用傅克烷基化超交联瓶状分子刷,最终制备出具有微孔、介孔和大孔特征的有机纤维状多孔材料。

图 6 一步直接合成法制备纳米管状共轭微孔聚合物^[26]Fig. 6 One-step synthesis of conjugated microporous polymer (CMPs) nanotube^[26]

图7 超交联聚苯乙烯瓶状分子刷合成有机纤维状多孔材料^[29]Fig. 7 Synthesis of organic fibrous porous material by hyper-crosslinking of bottle-shaped polystyrene molecular brush^[29]

为获得具有更为多样的结构、形貌的有机多孔聚合物, 华东师范大学黄琨课题组通过分子设计合成出具有核壳结构的双组分聚合物分子刷, 以聚合物分子刷为模板, 通过傅克烷基化反应实现超交联得到以有机纳米管为结构单元的有机多孔聚合物(图8)^[30]。超交联反应产生的 HCl 可使聚乳酸嵌段降解为低聚乳酸或乳酸, 无需额外的模板去除步骤, 为制备形貌可控的有机多孔聚合物提供了一种新颖的研究思路。

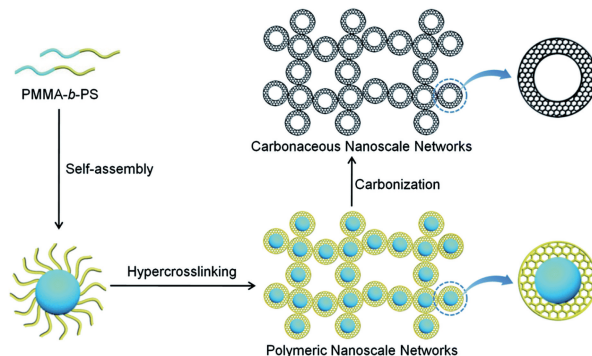
图8 超交联核壳瓶状聚合物分子刷制备管状有机多孔聚合物材料^[30]Fig. 8 Synthesis of tubular organic porous polymer materials by hyper-crosslinking of core-shell polymer bottlebrushes^[30]

单分子软模板法提供了一种在单分子水平上控制制备管/线状有机多孔聚合物材料新的合成策略, 并且利用可控自由基聚合可以方便地实施功能化。然而, 在上述工作中, 聚合物分子刷的合成步骤较为繁琐, 限制了其作为前驱体在有机多孔聚合物工业化合成中的进一步应用。

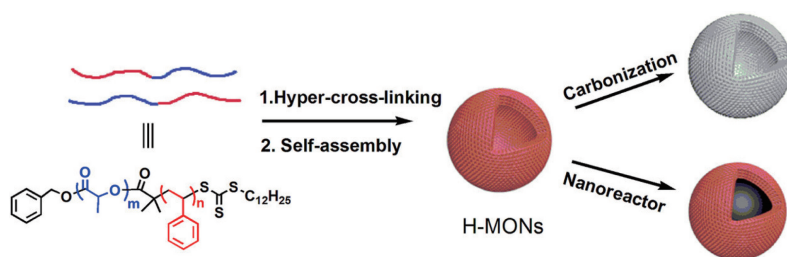
2.1.4 自组装法

自组装法是以嵌段聚合物为组装单元, 在溶液里通

过自组装或先组装后固相反应形成不同形貌的有机多孔聚合物。如果选择的嵌段聚合物中有可降解聚合物链段, 则可降解的聚合物链段可以充当自牺牲模板, 在随后的反应步骤中去除自牺牲模板得到具有中空形貌的有机多孔聚合物。与硬模板法相比, 自组装法步骤较少, 更为简易, 并且可通过嵌段聚合物分子设计的多样性, 有效调控有机多孔聚合物的微观形貌和结构组成, 成为了近年来较为流行的一种制备策略。吴丁财课题组预先合成出一种由聚苯乙烯和聚丙烯酸组成的嵌段共聚物, 该嵌段聚合物作为前驱体在特定的混合溶剂中实现自组装形成胶束, 通过超交联反应胶束外层的聚苯乙烯组分构成微孔结构, 从而形成形貌可控的有机多孔聚合物(图9)^[31]。

图9 自组装法制备球形有机多孔聚合物纳米网络^[31]Fig. 9 Synthesis of spherical organic porous polymer nano network^[31]

黄琨课题组近来也开发出了一种以嵌段聚合物为前驱体, 通过超交联诱导自组装方法制备形貌可控的有机多孔聚合物的新方法^[32]。如图10所示, 以聚乳酸-*b*-聚苯乙烯(PLA-*b*-PS)二嵌段共聚物为软模板, 利用超交联诱导自组装技术制备出以中空纳米球为结构单元的有机多孔聚合物。该合成策略有效地简化了有机多孔材料的合成路线, 并可通过调节嵌段聚合物的结构组成有效地控制有机多孔聚合物的微观形貌, 进一步拓展了具有空心结构的形貌可控有机多孔聚合物的制备方法。

图 10 超交联诱导自组装备中空有机多孔纳米球^[32]Fig. 10 Preparation of hollow organic porous nanosphere via hyper-crosslinking derived self-assembly^[32]

黄琨课题组还开发出一种三苯基膦介导的超交联自组装策略,以含三苯基膦的两嵌段共聚物为基础,一步合成出具有蜂窝型双连续结构的膦掺杂有机多孔聚合物材料^[33]。该方法通过引入含杂原子配体,不仅可调控特殊蜂窝型形貌的形成,而且可以作为强配体对贵金属进行配位固载。这一合成策略可进一步优化有机多孔材料的形貌设计,从而提升其整体应用性能,使其能够在更多领域中发挥更好的作用。

随着对形貌可控有机多孔聚合物的研究不断深入,其合成方法得到了较好的发展,由制备步骤相对繁琐的硬模板法,逐步优化为简单高效的单体直接合成法、单分子软模板法和自组合法。特别是,前驱体由结构相对复杂的聚合物分子刷发展为结构简单且易功能化的嵌段聚合物,为有机多孔聚合物的工业化应用提供了基础条件。

2.2 形貌可控有机多孔聚合物的功能化

为了使形貌可控的有机多孔聚合物具有更为多样的应用性,一般是通过不同形式的功能化赋予有机多孔聚合物特定的性能。从合成方法的角度来看,有机多孔聚

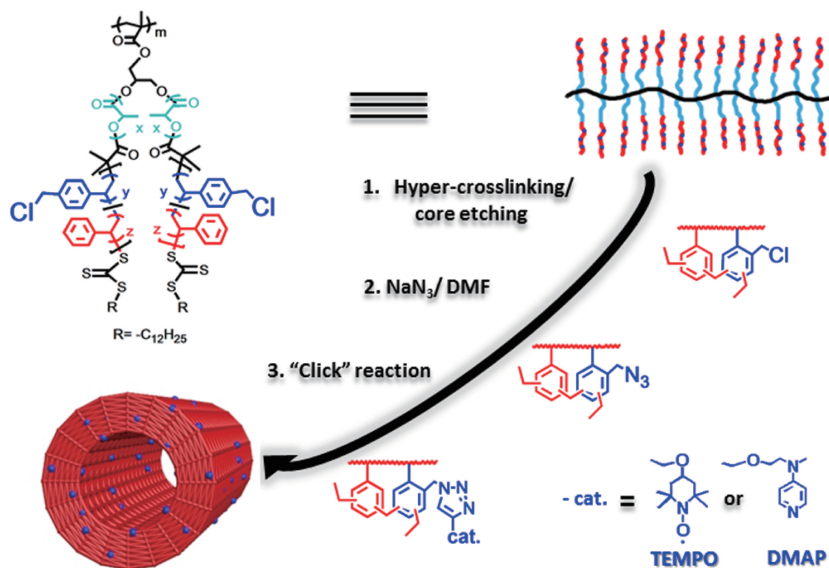
合物的功能化方法可大致分为后修饰法、预合成法、与金属或无机纳米粒子复合和碳化等方法。以下将简要分析这些功能化手段在有机多孔聚合物制备中的应用。

2.2.1 后修饰法

后修饰法是指在有机多孔聚合物构建完成后通过化学修饰对其进行功能化的方法。一般地,后修饰法主要发生在固液两相的界面上,是在有机多孔聚合物表面修饰功能化活性位点,该方法在有机多孔材料功能化方面得到了较为广泛的应用。

黄琨课题组以含有对氯甲基功能嵌段的聚合物分子刷为前驱体,利用超交联反应得到了一种带氯甲基的有机多孔材料 Cl-MONNs。如图 11 所示,通过后修饰反应将氯转化成了叠氮基团并利用点击反应将小分子催化剂简便有效地负载于有机多孔材料上,制备出有机多孔材料负载的固相有机催化剂 TEMPO-MONNs,实现了功能化有机多孔材料在非均相催化中的应用^[34]。

2021 年,黄琨课题组以含有聚乳酸和聚苯乙烯组分的嵌段共聚物为软模板,采用超交联诱导自组装技术制

图 11 后修饰法制备有机多孔材料负载的有机非均相催化剂^[34]Fig. 11 Synthesis of organic porous materials-based organic heterogeneous catalysts via post-modification method^[34]

备出以中空纳米球为结构单元的有机多孔聚合物。在此基础上, 采用后修饰策略, 使得中空纳米球外层的环氧基团与乙二胺发生开环反应, 并最终获得乙二胺改性的

中空有机多孔纳米微球(图 12)。该功能化方法可有效地在纳米球表面修饰大量氨基, 为后续的重金属吸附去除应用提供丰富的活性位点^[35]。

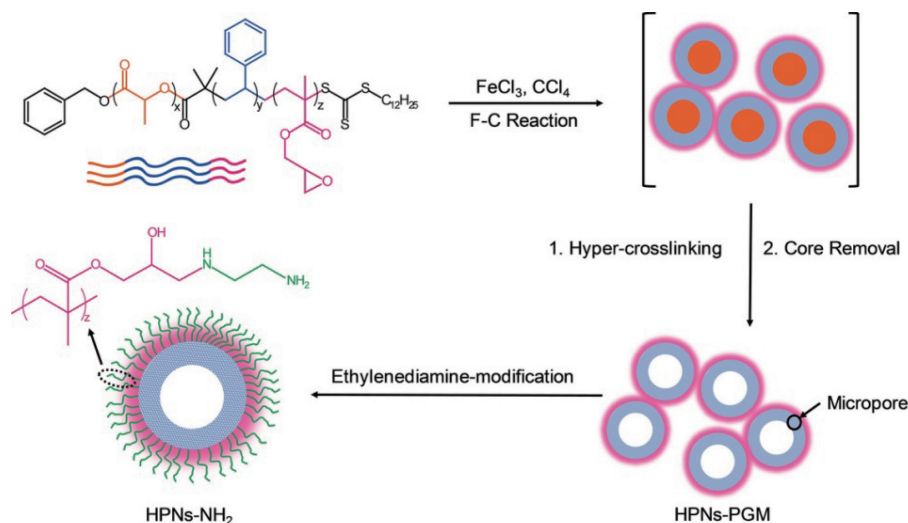


图 12 乙二胺改性的中空有机多孔纳米微球的制备示意图^[35]

Fig. 12 Scheme of preparation of ethylenediamine-modified hollow organic porous nanospheres^[35]

Son 课题组以 SiO_2 为硬模板制备出具有中空结构的有机微孔聚合物^[36]。然后, 通过后修饰法, 在氯磺酸作用下, 成功将功能化基团磺酸基负载于有机微孔聚合物上, 合成了磺酸修饰的功能化有机微孔聚合物(图 13)。利用类似的合成策略可制备出具有多层球壳的中空有机纳米材料, 该材料在药物释放应用中表现出较高的药物负载量和药物释放速率。

2017 年, 谭必恩课题组利用硬模板法和超交联反应相结合的策略, 制备出具有中空结构的有机多孔聚合物^[37]。随后, 通过两步化学反应在有机多孔材料上成功修饰磺酸基和氨基, 制备出酸碱双功能化的有机多孔材料(图 14)。该功能化有机多孔聚合物在“一锅法”串联反应中表现出较好的催化性能。

鉴于方法简单、操作性强等优势, 后修饰法在有机多孔材料功能化方面得到了广泛的应用, 在实际生产中具有很好的应用潜力。然而, 采用后修饰法得到的功能化有机多孔聚合物中活性位点分布不均, 功能化程度难以精准控制, 这些不足在一定程度上限制了后修饰法在有机多孔聚合物功能化领域的应用。

2.2.2 预合成法

预合成法与后修饰法不同, 是指由已预先合成的或已有的活性基团构建功能化有机多孔聚合物的方法, 无后期化学修饰的过程。基于聚合物基的有机多孔材料采用预合成法进行功能化的方法可概括为两种: 共聚合法和共交联法。

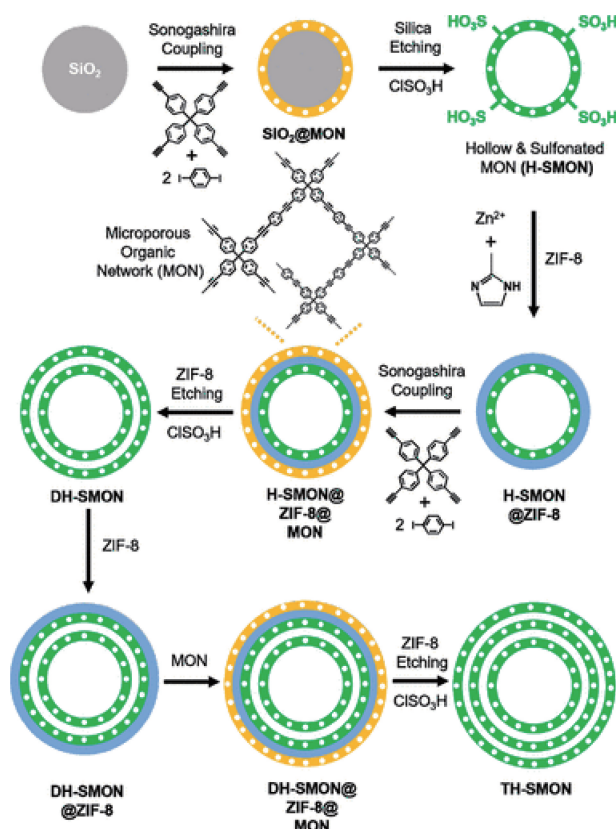
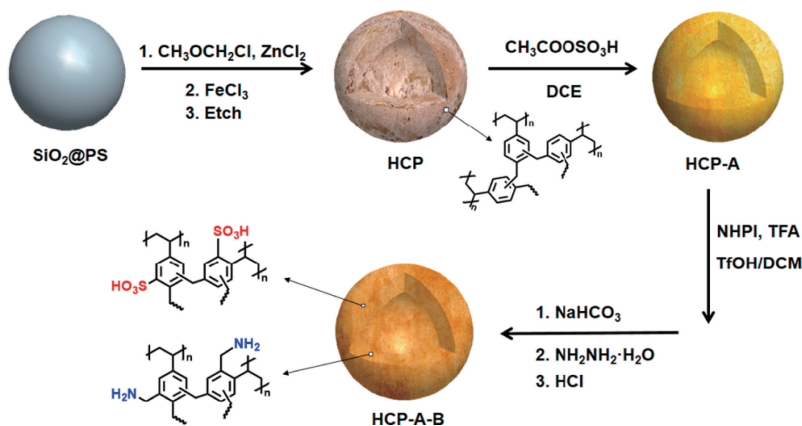


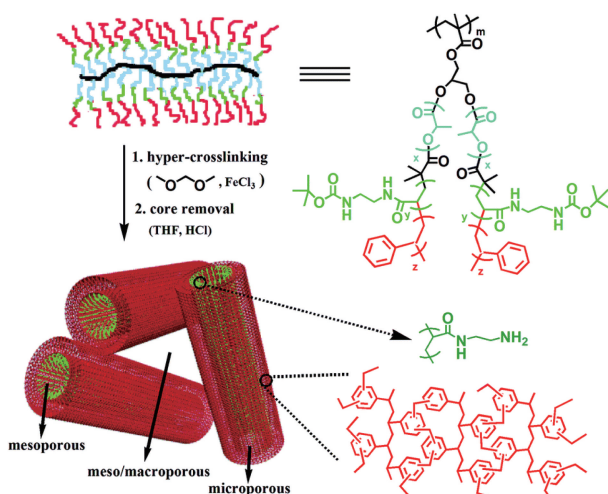
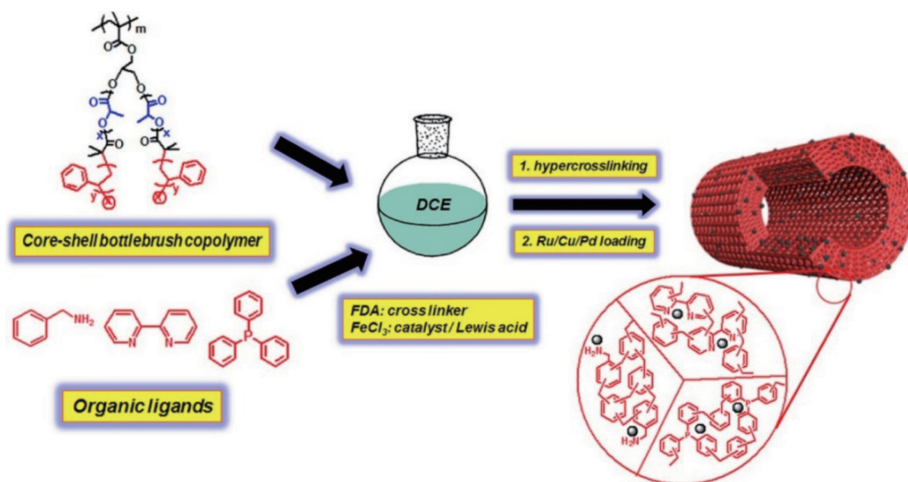
图 13 后修饰法合成磺酸功能化的有机微孔聚合物^[36]

Fig. 13 Synthesis of sulfoacid functionalized organic microporous polymer via post-modification method^[36]

图 14 后修饰法制备酸碱双功能化的超交联有机多孔聚合物^[37]Fig. 14 Preparation of acid-base bifunctional hyper-crosslinked organic porous polymers via post-modification method^[37]

采用共聚合法进行功能化时,具有活性基团的分子通过聚合反应合成出功能化的有机多孔聚合物前驱体,后通过超交联反应等手段构建出功能基团修饰的有机多孔聚合物。2016年,黄琨课题组通过分子设计预先合成一种可聚合的功能化单体,并通过聚合反应将其修饰至多组分聚合物分子刷中。如图 15 所示,以聚合物分子刷为前驱体,利用傅克烷基化超交联反应和脱保护方法构建出氨基修饰的以有机纳米管为结构单元的有机多孔聚合物^[38]。该方法可通过调节聚合物前驱体的结构组成对有机多孔材料中功能基团的含量和分布进行精确调控。氨基修饰的有机多孔聚合物在 Knoevenagel 缩合反应中表现出优异的催化活性、化学稳定性和普适性。

共交联法是指预先合成的或已有的功能性芳香类小分子作为反应物直接参与聚合物前驱体的超交联反应共同构建出有机多孔骨架,从而得到负载活性基团的功能化有机多孔聚合物。如图 16 所示,黄琨课题组分别将苕

图 15 共聚合法制备氨基功能化的有机多孔聚合物^[38]Fig. 15 Synthesis of amino-functionalized organic porous polymer by copolymerization^[38]图 16 共交联法合成杂原子掺杂的有机多孔聚合物^[39]Fig. 16 Synthesis of heteroatom-doped organic porous polymers via co-crosslinking method^[39]

胺、2,2-联吡啶和三苯基膦等含杂原子的有机小分子掺入含有聚合物分子刷的前驱体溶液中, 后续通过一步超交联反应得到不同杂原子修饰的管状有机多孔聚合物^[39]。该方法有效地避免了可聚合的含杂原子的芳香性小分子的繁琐合成, 功能化有机多孔聚合物的制备路线更为方便, 具有更强的普适性, 为今后制备不同功能化的有机多孔聚合物提供了一种简便高效的合成策略。

此外, 利用相同的材料制备方法, 黄琨课题组以聚乳酸-*b*-聚苯乙烯两嵌段共聚物为前驱体, 在超交联过程中通过加入苄胺小分子制备出氨基修饰的有机多孔聚合物^[40]。在该方法中, 苄胺与聚苯乙烯嵌段不仅共同参与构建了中空有机纳米材料的骨架, 同时实现了有机多孔聚合物的功能化。

采用预合成法可有效地调控有机多孔聚合物中功能性基团的分布和含量, 活性位点分布相对均匀, 可实现对有机多孔聚合物功能化程度的调控。同时, 该方法合成步骤相对简单, 易于规模化生产。因此, 预合成法在有机多孔聚合物功能化制备中得到了越来越广泛的应用。

2.2.3 与金属或无机纳米粒子复合

利用一定的物理或化学反应, 有机多孔聚合物可以与金属或无机纳米粒子进行复合, 实现有机多孔聚合物的多种功能化, 赋予材料不同的物理或化学性能, 如磁性、催化活性等, 因此, 该方法在有机多孔聚合物功能化领域得到了越来越多的关注。

2016年, 黄琨课题组预先合成了一种表层被聚苯乙烯修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, 将该纳米粒子与多组分聚合物分子刷共混于同一反应体系并共同发生超交联反应, 制备出 Fe_3O_4 纳米粒子修饰的磁性有机多孔聚合物材料^[41]。该材料表现出高效的电荷选择性吸附染料和快速磁性分离的能力。

如图 17 所示, Son 课题组利用 $\text{Fe}(\text{III})$ -吡啶与 1,4-二炔基苯之间的 Sonogashira 偶联反应成功地在 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面覆上一层 $\text{Fe}(\text{III})$ -吡啶构建的有机多孔聚合物网络, 最终合成了磁性纳米粒子修饰的有机多孔聚合物^[21]。该材料在卡宾插入 $\text{N}-\text{H}$ 反应中表现出良好的催化性能和快速分离功能。

谭必恩课题组通过后修饰方法将氮原子掺杂于中空的有机多孔聚合物中。然后, 基于氮原子与金属钯之间的相互作用, 利用硼氢化钠的还原作用将钯纳米粒子修饰于有机多孔聚合物的中空孔腔中, 合成出钯功能化的金属-有机复合多孔聚合物材料(图 18)^[42]。该复合材料在硝基苯的氢化反应中表现出良好的催化性能。

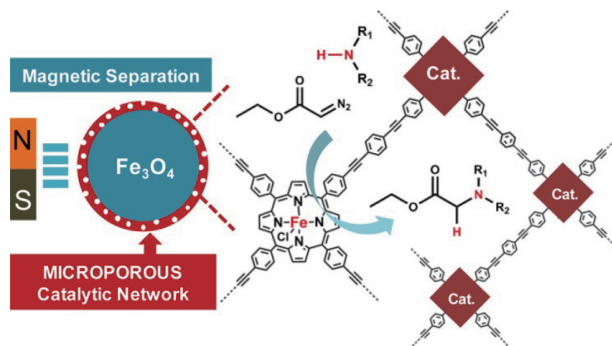


图 17 Fe_3O_4 磁性纳米粒子与有机多孔聚合物复合构建非均相催化剂^[21]

Fig. 17 Construction of heterogeneous catalysts by combination of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and organic porous polymers^[21]

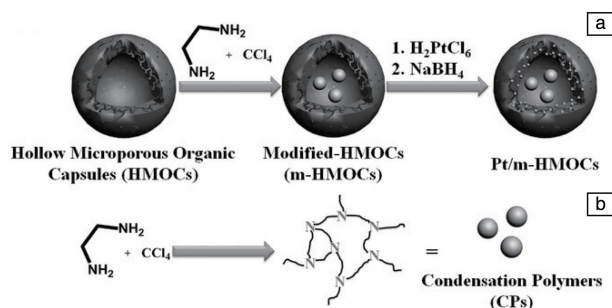


图 18 钯纳米粒子修饰的有机多孔聚合物的合成^[42]

Fig. 18 Synthesis of palladium-modified organic porous polymers^[42]

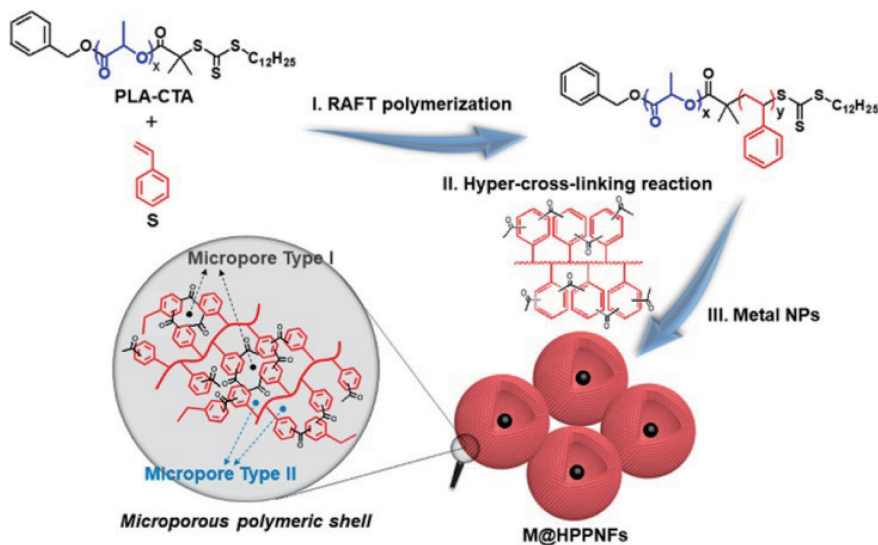
如图 19 所示, 黄琨课题组以聚乳酸-*b*-聚苯乙烯二嵌段共聚物为前驱体, 通过超交联方法制备出具有中空结构且形貌可控的有机多孔聚合物; 随后, 利用硼氢化钠的还原作用将金属纳米粒子负载于材料内部的中空孔腔中, 最终获得钯纳米粒子功能化的有机多孔聚合物^[43]。该材料作为非均相催化剂在氢化反应中具有较好的催化活性。

金属或无机纳米粒子与有机多孔聚合物的复合可实现有机多孔材料的多种功能化, 赋予有机多孔材料不同的物理化学性能, 可促进功能化有机多孔聚合物在不同领域的应用。

2.2.4 碳化

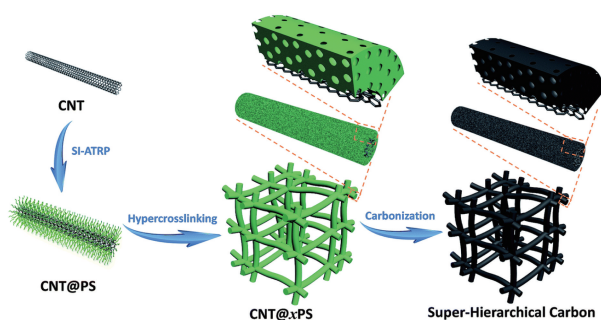
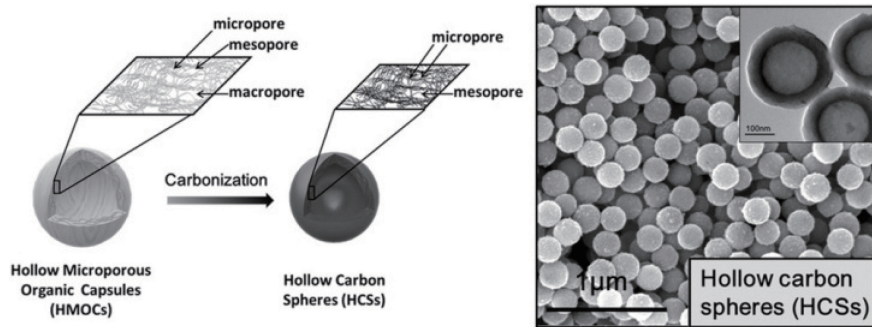
碳化是一种获取具有多种微观形貌的无机碳材料的有效途径。有机多孔聚合物通过碳化反应, 在保持原有形貌的基础上, 可以形成具有多孔结构的无机碳材料, 制备出具有良好电化学性能的功能化材料。这一功能化方法在能源存储领域具有很好的应用前景。

2017年, 吴丁财课题组以聚苯乙烯分子刷修饰的碳纳米管为前驱体, 通过超交联方法制备出由有机多孔聚

图 19 金属纳米粒子功能化的有机多孔聚合物^[43]Fig. 19 Organic porous polymer functionalized with metal nanoparticles^[43]

合物与碳纳米管组成的有机-无机复合材料。随后,通过碳化反应获得一种具有超层次的多孔网络结构的新材料(图 20)^[44]。得益于这种有序的结构,这些超层次碳具有良好的电化学性能,为制备具有良好结构层次独特而不寻常的功能碳材料开辟新的途径。

谭必恩课题组以具有中空结构的有机微孔聚合物胶囊为构建单元,通过碳化实现材料的功能化,最终合成了具有中空结构的碳纳米球(图 21)^[45]。该方法能够很好地控制孔隙形态、空心腔体内径和壳层厚度,进而改善多孔材料的结构和性能。这一合成方法为制备形貌规则、性能优异的碳材料提供了一种新方法。

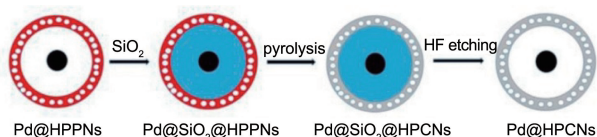
图 20 具有超层次多孔网状结构的碳材料的制备^[44]Fig. 20 Preparation of carbon materials with super hierarchical porous network structure^[44]图 21 具有中空多孔结构的碳纳米球的可控合成^[45]Fig. 21 Controllable synthesis of carbon nanospheres with hollow porous structure^[45]

2021 年,黄琨课题组^[46]以负载钯纳米粒子的中空有机多孔聚合物为材料基础,利用 SiO_2 保护策略,设计并合成出 SiO_2 -有机多孔聚合物复合材料,并通过高温热解和酸刻蚀制备出钯纳米粒子修饰的空心多孔碳纳米球(图 22)。该材料具有经典的蛋黄壳结构、高比表面积和

可渗透的微孔碳壳,在醇的氧化反应中具有高度的催化选择性。

2.3 形貌可控有机多孔聚合物的应用

鉴于自身特有的有机骨架,形貌可控的有机多孔聚合物具有高的比表面积和良好的多孔性,同时结合材料

图 22 钯纳米粒子修饰的空心多孔碳纳米球的制备^[46]Fig. 22 Preparation of hollow porous carbon nanospheres modified by palladium nanoparticles^[46]

本身所具有的优异化学稳定性和可修饰性,有机多孔聚合物在气体吸附、分离、多相催化和储能等方面具有很好的应用前景,近年来得到了广泛的关注。

2.3.1 物质吸附与分离

形貌可控的有机多孔聚合物具有丰富的微孔结构,使材料具有高的比表面积和孔隙率,且孔径大小可通过分子设计进行有效调控,因此被广泛应用于物质吸附、分离纯化等领域,在物质储存和水净化领域具有很好的应用前景。同时,有机多孔聚合物可通过多种功能化,进一步提高其对物质的亲和力,实现对目标物质的高效吸附与有效分离。

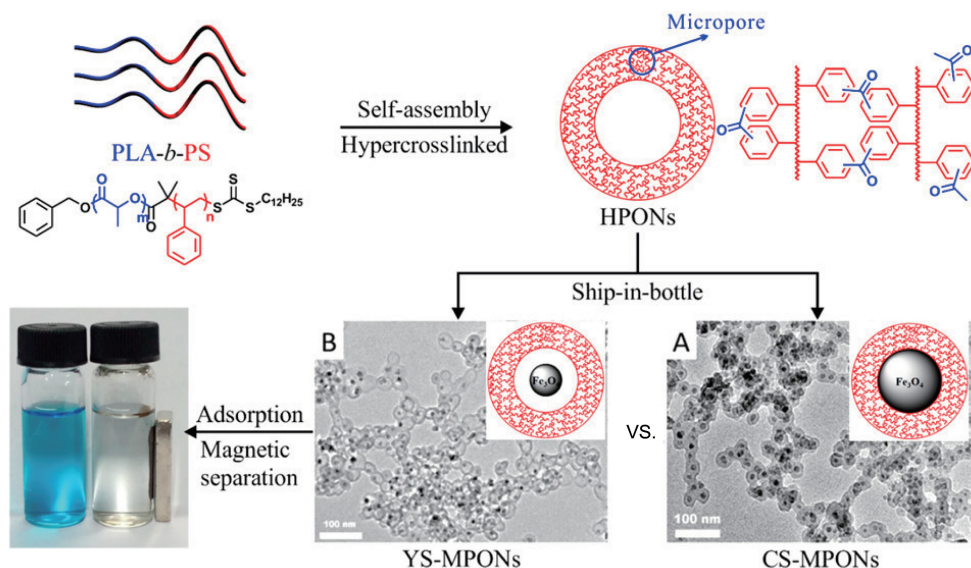
中南大学喻桂朋课题组以 1,3,5-三(9-呋唑基)苯为原料,1,4-二(氯甲基)苯为外交联剂,通过简单高效的傅克烷基化反应,成功制备了具有高比表面积和良好稳定性的桑葚状呋唑基有机多孔聚合物^[47]。基于独特的桑葚状形态和丰富的孔隙度,该材料在 348 K 和 0.1 MPa 条件下表现出极高的碘吸附性能,容量为 494wt%。同时,该研究认为呋唑基的引入有效地提高了材料对碘的吸附能力。这一工作为开发具有可调控形态的高效碘吸附剂提供了一种可行的方法。

随着核能的不断开发和使用,核能开发过程中产生的放射性铀的处理和回收逐渐成为一个重要的环境问题。西北工业大学张宝亮课题组以 α, α' -二氯-对二甲苯为原料,采用傅克烷基化反应实现超交联,制备出了一种新型的管状有机纳米纤维,并通过进一步碳化和酸化获得羧基和磺酸基修饰的双功能磁性纤维状纳米材料^[48]。这一材料在放射性铀吸附研究中表现出较好的去除效果和可循环使用性能,可有效地降低海水和废水中放射性铀的吸附成本。

2019 年,黄琨课题组以嵌段聚合物为前驱体,采用超交联诱导自组装方法和“瓶装船”法,成功制备出一种具有 Fe_3O_4 纳米粒子修饰且具有蛋黄-蛋壳结构的磁性微孔壁有机纳米球网络(YS-MPONs),与核-壳结构的有机纳米球网络(CS-MPONs)相比,YS-MPONs 具有独特的空腔结构和多层壳层结构以及更高的比表面积和孔隙(图 23)^[49]。在材料合成过程中,聚乳酸水解产生了大量羧基并选择性地负载于材料内壁。基于丰富的多级孔结构和高的比表面积,该羧基功能化的有机多孔聚合物对带正电荷染料甲基蓝展现出良好的选择性吸附和快速分离能力,有望在实际的污水处理中得到应用。

2.3.2 多相催化

形貌可控的有机多孔聚合物具有高的比表面积和丰富的孔结构,可提供大量的活性位点并保证材料内部的物质传输。同时,有机多孔聚合物具有优异的化学修饰性,可由多种途径实现不同的功能化;而且可通过合理的分子设计,使负载的活性位点选择性地分布于有机多孔聚合物内部,这为材料在多相催化中的应用提供了明

图 23 磁性微孔有机纳米球在染料吸附分离中的应用^[49]Fig. 23 Application of magnetic microporous organic nanospheres in dye adsorption and separation^[49]

显的优势。因此,有机多孔聚合物在多相催化中的应用得到较为广泛的研究。

如图 24 所示,黄琨课题组基于核壳瓶状分子刷聚合物构建出了一种多级孔管状有机聚合物,通过合理的预合成调控策略和后修饰手段将硫醇、羧基等功能基团负载于有机多孔聚合物内部的中空管状空腔内,并进一步

负载贵金属纳米粒子^[50]。材料中高度交联的网络状骨架结构为材料的化学稳定性奠定基础,丰富的孔道分布可有效促进材料内部的物质传输。该材料作为非均相催化剂在 4-硝基苯酚的还原反应中表现出优异的催化活性和循环稳定性,为有机多孔聚合物在多相催化领域的应用提供了研究基础。

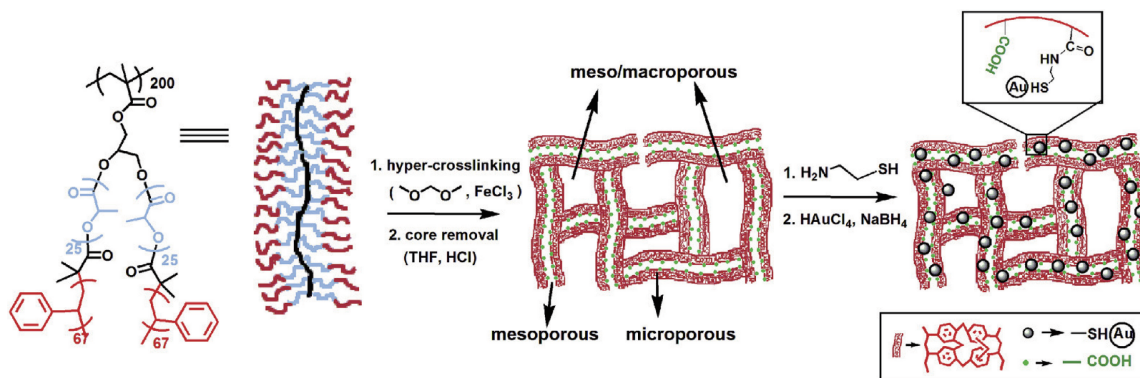


图 24 硫醇功能化的有机多孔聚合物的制备过程^[50]

Fig. 24 Fabrication process of thiol-functionalized organic porous polymer in catalysis^[50]

为进一步探索形貌可控的有机多孔聚合物在多相催化中的应用,黄琨课题组以聚乳酸-*b*-聚苯乙烯二嵌段共聚物为前驱体,采用超交联诱导自组装和浸渍还原技术相结合的方法,制备出具有特殊形貌的零价铁修饰的中空有机纳米球^[51]。零价铁纳米粒子选择性地分布于中空结构中,可有效防止铁纳米粒子之间的聚集以及纳米粒子的氧化。同时,特殊的蛋黄-蛋壳纳米结构为材料提供了高的比表面积、丰富的多级孔道和优异的材料稳定性。基于上述优势,该形貌可控的有机多孔材料在甲基橙染料降解中表现出优异的催化效果和循环利用性能。

Kim 课题组以芳香类小分子为原料,通过傅克烷基化反应制备出了具有中空纳米球形貌的超交联有机多孔聚合物,并通过进一步酸化处理制备出磺酸功能化的有机纳米材料^[52]。该材料具有高的比表面积、有序的空心孔结构和易接触的酸性位点,并表现出良好的结构稳定性和可溶胀性,在生物柴油合成中表现出较好的催化活

性和可循环利用性。这项作为制备具有可控中空结构的有机多孔磺酸催化剂提供了一种简便的合成方法,进一步促进了有机多孔聚合物在非均相催化领域的应用。

2.3.3 超级电容器

基于高的比表面积、丰富的孔隙结构以及良好的导电性,多孔碳纳米材料在超级电容器领域得到了越来越多的应用。

2019 年,黄琨课题组以聚乳酸-*b*-聚苯乙烯二嵌段共聚物为前驱体,采用 Scholl 反应和共交联方法,将吡咯与聚合物进行共超交联合成了形貌可控的吡咯基中空微孔有机纳米球(图 25)。随后,通过简单的热解碳化处理制备出活性氮掺杂的空心微孔碳纳米球^[53]。研究认为,外部球壳上大量的微孔有利于离子吸附,氮原子掺杂可有效提高电导率,中空的纳米球形结构可显著缩短离子扩散距离,实现快速充放电。作为超级电容器电极,该材料表现出优异的电化学性能和出色的循环稳定性。同

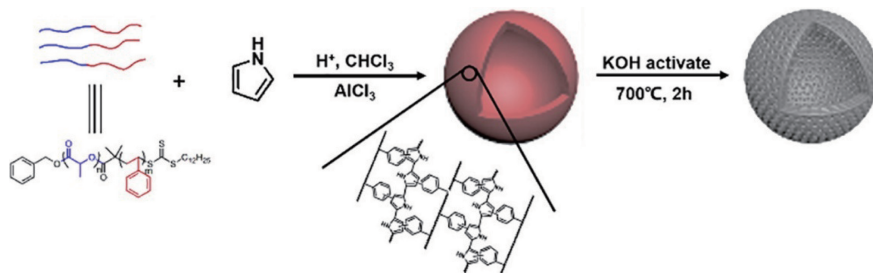


图 25 活性氮掺杂的空心微孔碳纳米球的制备过程^[53]

Fig. 25 Fabrication process of active nitrogen-doped hollow microporous carbon nanospheres in supercapacitors^[53]

时, 该研究也为制备高比表面积、氮掺杂的活性空心多孔碳纳米球提供了新的途径。

郑州大学许群课题组以聚苯乙烯-聚二乙烯基苯无规共聚物(PS-co-PDVB)为前驱体, 利用无模板“二次交联热解”方法, 成功制备了具有理想球形和空心结构的离散型空心碳球(图 26)^[54]。该方法所制备的空心碳球具有均匀、离散、高度分散的特点, 且具有多级孔结构, 可作为一种良好的超级电容器电极材料。

2016 年, 吴丁财课题组开发出一种硬模板合成方法, 利用聚合反应在 SiO_2 纳米粒子表面接枝聚苯乙烯, 通过超交联反应制备出负载 SiO_2 纳米粒子的有机多孔聚合物, 后经过高温碳化和硅去除等步骤, 最终获得具有空心多孔结构的碳纳米球(图 27)^[55]。与商用活性炭 YP-50 相比, 以该材料为电极时其在电极/电解质界面具有更低的阻抗, 并表现出更快的离子传输速率。作者认为这主要得益于材料特殊的中空纳米球结构, 外层的碳壳提供的大量微孔可吸附大量的电解质离子从而获得高容量; 内部的中空介孔结构可显著缩短离子扩散距离, 极大地提高离子运输速率。因此, 这一碳材料表现出了优异的电化学性能, 可作为锂离子电池和超级电容器的活性电极材料。

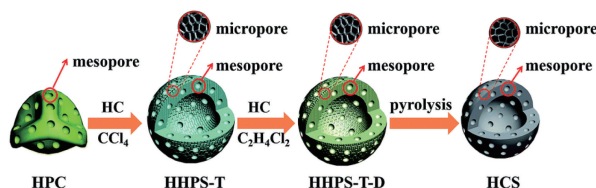


图 26 离散型空心碳球的制备过程^[54]

Fig. 26 Synthesis procedure of discrete hollow carbon balls in supercapacitor electrode materials^[54]

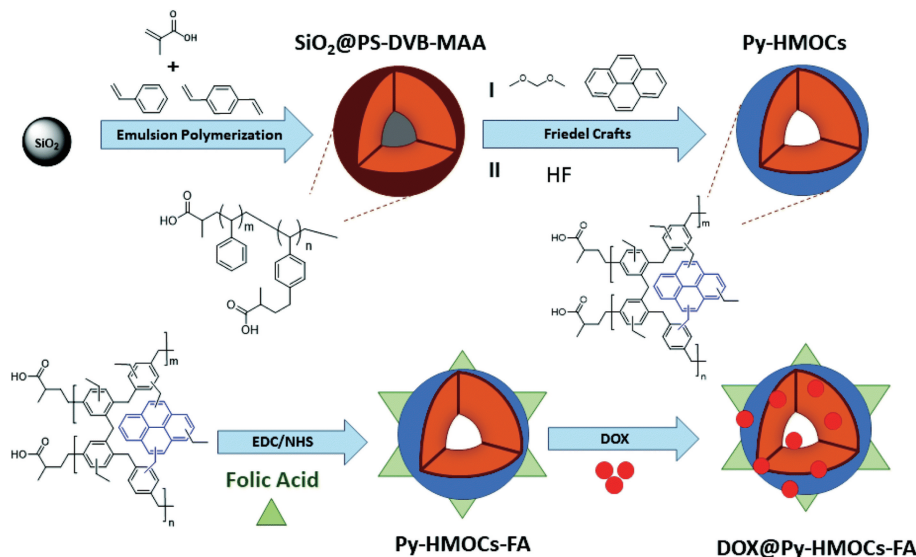


图 28 具有中空微孔结构的球形有机胶囊在药物释放中的应用^[56]

Fig. 28 Application of spherical organic capsule with hollow microporous structure in drug release^[56]



图 27 具有良好电化学性能的空心多孔碳纳米球的制备^[55]

Fig. 27 Preparation of hollow porous carbon nanospheres with good electrochemical performance^[55]

2.3.4 其他应用

除上述应用外, 形貌可控的有机多孔聚合物在其他领域也有一定的应用。如图 28 所示, 谭必恩课题组以球形 SiO_2 粒子为模板, 通过乳液聚合和傅克烷基化超交联相结合的方法, 成功制备出叶酸功能化且具有中空微孔结构的球形有机胶囊, 并以该材料为载体、以抗癌药物阿霉素(DOX)为模型药物进行了药物的靶向运输研究^[56]。这一有机多孔材料在药物运输体系中表现出较高的载药量和良好的药物释放效果。研究认为, 中空有机微孔胶囊结构可提高对 DOX 的有效载荷, 延长 DOX 循环时间, 进而提高药物的靶向性。

Son 课题组利用 ZIF-8 晶体和球形 SiO_2 为模板, 通过炔基卟啉与 1,4-二碘苯之间的 Sonogashira 偶联反应并采用后修饰方法, 成功制备出空心的多面体和球形 Zn-卟啉微孔聚合物网络(图 29)^[57]。相对于实心无特定形貌的材料, 该材料得益于空心微孔结构的高比表面积和空腔的富集作用, 对氨气表现出优异的检测能力, 在气体感应

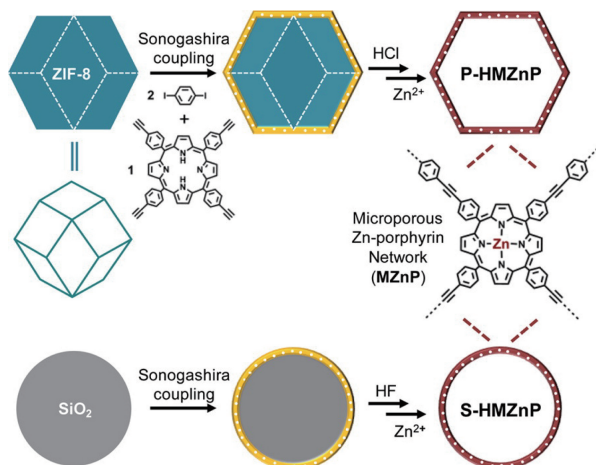


图 29 具有空心结构的 Zn-卟啉微孔聚合物的制备过程^[57]

Fig. 29 Preparation of hollow Zn-porphyrin microporous polymer in detection of ammonia gas^[57]

与识别方面具有较好的应用前景。随着形貌可控的有机多孔聚合物的不断发展,其在不同领域的应用也得到了越来越多的关注,并逐渐成为一个新的研究热点。

3 结 语

形貌可控的有机多孔聚合物不仅具有高的比表面积、丰富的孔隙率,同时还具有结构稳定、化学修饰性强等优点,并且可以通过合理的分子设计对其微观形貌进行精确调控。基于上述优势,近些年,研究者们对形貌可控有机多孔聚合物的简便高效合成、多种功能化及应用进行了广泛而深入的研究。然而,目前的研究中仍存在许多挑战和问题需要解决。例如,目前的合成方法虽得到了较好的发展,但主要集中于实验室阶段的研究,在实际应用中仍面临着成本高、难以批量生产等问题,这将限制形貌可控的有机多孔聚合物在工业化生产中的应用。因此,发展更为简便高效的材料合成方法是实现形貌可控的有机多孔聚合物在不同领域应用的关键步骤,理论联系实际的研究将促进其不断向前发展。

参考文献 References

- [1] WU D C, XU F, SUN B, *et al.* Chemical Review[J], 2012, 112(7): 3959–4015.
- [2] QIAO Z A, CHAI S H, NELSON K, *et al.* Nature Communication[J], 2014, 5: 3705.
- [3] CHENG G, HASELL T, TREWIN A, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2012, 51(51): 12727–12731.
- [4] ZHANG H H, TANG X H, GU C. Journal of Materials Chemistry A[J], 2021, 9(8): 4984–4989.
- [5] BYUN Y, XIE L L S, FRITZ P, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 59(35): 15166–15170.
- [6] JI G P, YANG Z Z, YU X X, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(43): 16320–16326.
- [7] JIANG L C, WANG P Y, WANG Y J, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2021, 582: 631–637.
- [8] WANG J Q, YANG Z T, AHMAD M, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2019, 10(31): 4239–4245.
- [9] ZHOU D, TAN X Y, WU H M, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(5): 1376–1381.
- [10] MCKEOWN N B, BUDD P M. Chemical Society Reviews[J], 2006, 35(8): 675–683.
- [11] COOPER A I. Advanced Materials[J], 2009, 21(12): 1291–1295.
- [12] LI B Y, YANG X J, XIA L L, *et al.* Scientific Reports[J], 2013, 3: 2128.
- [13] KANG N, PARK J H, JIN M, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(51): 19115–19118.
- [14] KANG N, PARK J H, CHOI J, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2012, 51(27): 6626–6630.
- [15] XU X L, ASHER S A. Journal of the American Chemical Society[J], 2004, 126(25): 7940–7945.
- [16] SHEN Y M, XUE Y, YAN M, *et al.* Chemical Communications[J], 2021, 57(7): 907–910.
- [17] LIN Y H, XIONG K R, LU Z T, *et al.* Chemical Communication[J], 2017, 53(70): 9777–9780.
- [18] TAN J, WAN J X, GUO J, *et al.* Chemical Communication[J], 2015, 51(98): 17394–17397.
- [19] JIN J, KIM B, PARK N, *et al.* Chemical Communication[J], 2014, 50(94): 14885–14888.
- [20] CHUN J, KANG S, PARK N, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2014, 136(19): 6786–6789.
- [21] YOO J, PARK N, PARK J H, *et al.* ACS Catalysis[J], 2015, 5(1): 350–355.
- [22] PARK N, LIM Y N, KANG S Y, *et al.* ACS Macro Letters[J], 2016, 5(12): 1322–1326.
- [23] WANG X Y, MU P, ZHANG C, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(24): 20779–20786.
- [24] CHEN Y F, SUN H X, YANG R X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(1): 87–91.
- [25] SONG W L, ZHANG Y, VARYAMBATH A, *et al.* ACS Nano[J], 2019, 13(10): 11753–11769.
- [26] CHUN J, PARK J H, KIM J, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2012, 24(17): 3458–3463.
- [27] LIU Y Y, LI X C, WANG S, *et al.* Nature Communication[J], 2020, 11(1): 5561.
- [28] HUANG K, RZAYEV J. Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133(42): 16726–16729.
- [29] WU D C, NESE A, PIETRASIK J, *et al.* ACS Nano[J], 2012, 6(7): 6208–6214.
- [30] WANG T Q, XU Y, HE Z D, *et al.* Chinese Journal of Polymer Science[J], 2018, 36(1): 98–105.

- [31] LI Z H, WU D C, HUANG X, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2014, 7(9): 3006–3012.
- [32] HE Z D, ZHOU M H, WANG T Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(40): 35209–35217.
- [33] XU Y, WANG T Q, HE Z D, *et al.* Macromolecules[J], 2017, 50(24): 9626–9635.
- [34] YU W, ZHOU M H, WANG T Q, *et al.* Organic Letters[J], 2017, 19(21): 5776–5779.
- [35] WANG H Q, HE Z W, YU H T, *et al.* ChemistrySelect[J], 2021, 6(23): 5711–5718.
- [36] JANG J Y, LE T M D, KO J H, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2019, 31(2): 300–304.
- [37] JIA Z F, WANG K W, TAN B, *et al.* ACS Catalysis[J], 2017, 7(5): 3693–3702.
- [38] ZHANG H, XIONG L F, HE Z D, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2016, 7(30): 4975–4982.
- [39] XU Y, WANG T Q, HE Z D, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2018, 9(29): 4017–4024.
- [40] SHI B Y, YU H T, GAO S G, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2020, 294: 109890.
- [41] ZHOU M H, ZHANG H, XIONG L F, *et al.* RSC Advance[J], 2016, 6(90): 87745–87752.
- [42] YANG X J, SONG K P, TAN L X, *et al.* Macromolecular Chemistry and Physics[J], 2014, 215(12): 1257–1263.
- [43] XU Y, YAO Y X, YU H T, *et al.* ACS Macro Letters[J], 2019, 8(10): 1263–1267.
- [44] LIANG Y R, CHEN L Y, ZHUANG D Y, *et al.* Chemical Science[J], 2017, 8(3): 2101–2106.
- [45] WANG K W, HUANG L, RAZZAQUE S, *et al.* Small[J], 2016, 12(23): 3134–3142.
- [46] GAO S G, ZHANG L, YU H T, *et al.* Carbon[J], 2021, 175: 307–311.
- [47] XIONG S H, TANG X, PAN C Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(30): 27335–27342.
- [48] AHMAD M, WU F, CUI Y H, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(21): 7825–7838.
- [49] ZHOU M H, WANG T Q, HE Z D, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(3): 2924–2932.
- [50] XU Y, WANG T Q, HE Z D, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2016, 229: 1–7.
- [51] SHI B Y, GAO S G, YU H T, *et al.* Reactive and Functional Polymers[J], 2020, 153: 104614.
- [52] SONG W L, ZHANG Y, VARYAMBATH A, *et al.* Green Chemistry[J], 2020, 22(11): 3572–3583.
- [53] WANG T Q, XU Y, SHI B Y, *et al.* Reactive and Functional Polymers[J], 2019, 143: 104326.
- [54] HONG M, CHEN J F, ZHANG M X, *et al.* RSC Advance[J], 2016, 6(20): 16141–16149.
- [55] CHEN L Y, LIANG Y R, LIU H, *et al.* RSC Advance[J], 2016, 6(55): 49661–49667.
- [56] RAZZAQUE S, CHENG Y, HUSSAIN I, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2020, 11(12): 2110–2118.
- [57] PARK J H, KO J H, HONG S, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2015, 27(17): 5845–5848.

(编辑 吴 锐)