

多孔聚电解质功能材料研究进展

唐清泉, 赵 强*

(华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要:多孔聚电解质材料协同结合了静电与高比表面积双重特点,在能源、环境、生物医药等领域具有重要的应用前景,近年来发展迅速。由于其荷电性与亲水性,多孔聚电解质的制备方法与传统中性多孔高分子有所不同,也表现出独特的应用属性。本文概括总结了层层组装、聚电解质嵌段聚合物自组装、反离子交换、劣溶剂静电络合等制备多孔聚电解质材料的方法,介绍了多孔聚电解质在绿色环境、清洁能源、生物医药和催化剂等领域的应用,并简单展望了未来的研究机遇。

关键词:多孔高分子; 聚电解质; 离子液体; 自组装; 静电络合

引言

多孔聚合物具有比表面积高、结构可调性好、易于加工和化学改性等优点,在能源、环境和生命健康等领域中发挥着重要作用,是现代工业和日常生活的重要材料之一^[1]。例如,多孔聚合物膜分离技术具有高效节能等优点,已经在超滤、微滤、膜生物反应器、血液透析等领域取得重要应用。通过多尺度微结构调控与多通道化学协同效应实现多孔聚合物多功能化是该领域当前的研究重点。在纳米孔道内,聚合物孔结构与静电发生限域协同效应,传质分离和界面反应受到孔尺寸和静电荷的双重控制,对离子交换、分子分离、传感、驱动、催化、能源和纳米医药等应用产生重要影响。静电效应与孔结构的协同耦合成为有机多孔材料领域研究热点,新型多孔聚电解质的制备与性能研究取得了重要进展。

聚电解质是单体单元上带有可电离基团的高分子^[2],包括阴离子聚电解质、阳离子聚电解质和两性离子聚电解质三大类(见图1)。由于聚电解质的亲水性、荷电性和较高的玻璃化转变温度,溶致相分离等制备聚合物多孔分离膜的常见方法难以适用于亲水性聚电解质多孔材料的制备^[3]。最近发展的层层组装(layer by layer assembly, LbL)、劣溶剂络合、反离子交换和冷冻干燥等技术用于制备多孔聚电解质,获得了孔径可控、微结构可调的多孔材料。例如,纳米多孔聚电解质膜通过协同孔径筛分和唐南效应,提高了对离子、带电粒子和大分子的分离和传输性能^[4]。综上所述,本文旨在从静电效应与多尺度孔结构协同作用的角度总结多孔聚电解质功能材料的制备和应用。

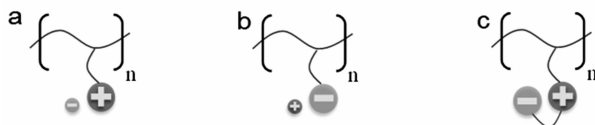


图1 三类聚电解质示意图:(a-c)阳离子、阴离子、两性离子聚电解质

Figure 1 Schematic structures of (a-c) cationic, anionic, and zwitterionic polyelectrolytes

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.009

收稿:2018-01-30;修回:2018-04-05;

基金项目:第十三批国家千人计划青年项目资助;

作者简介:唐清泉,中科院化学研究所获得博士学位,主要从事多孔聚电解质博士后研究工作;

* 通讯联系人:赵强,主要从事环境应用功能高分子方面的研究工作。E-mail:zhaq@hust.edu.cn.

1 多孔聚电解质的制备

1.1 层层组装法

聚电解质层层组装技术通过荷电表面上的反复交替式静电络合,构筑厚度、结构精确可调的聚电解质络合物涂层或薄膜^[5](见图2)。大多数 LbL 聚电解质膜为致密膜,适用于分子分离和隔膜等领域^[6]。最近,发展了模板法和后处理法制备多孔 LbL 膜,适用于传感器、智能涂层和可控药物释放等领域。

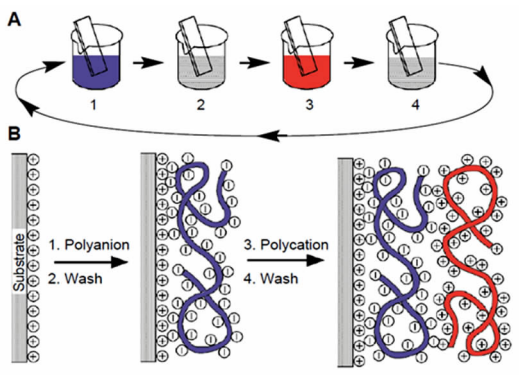


图2 聚电解质层层组装过程示意图^[5a]

Figure 2 Schematic polyelectrolyte layer-by-layer assembly process^[5a]

Rubner 等^[7]报道了由聚丙烯酸(PAA)和聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)构筑的 LbL 聚电解质膜,发现可以通过组装溶液的 pH 和后处理调控膜的孔径大小(100nm 到 500nm)。受 Rubner 等工作的启发,盐^[8]、电场^[9]、光^[10]等其它环境因子也被用于调节 LbL 膜的微纳孔尺寸。张希等^[11]提出了聚丙烯酸/聚 4-乙烯基吡啶(PAA/P4VP)多层膜在碱性溶液中的两步法成孔机制, PAA 在 pH=12.5 溶液中快速溶解,而 P4VP 聚合物链仍在基底上进行缓慢的重构,从而形成多孔结构。

Caruso 等报道了模板法制备 LbL 聚电解质膜^[12]。首先,利用 PAH 和 P4VP 与 pH 值为 3.5 的 PAA 溶液进行组装,并将得到的膜热处理交联固化。然后通过调节 pH 值为 10,除去 P4VP 聚合物组分,获得了纳米孔结构(10~50nm)。卓仁禧等^[13]通过引入富含二硫键的阳离子聚合物模板来规避交联反应,该模板可以在磷酸盐缓冲液等还原性的环境中去除,多孔膜的制备条件更为温和。

最近,一些新型的微孔型构筑单元(碳纳米管、石墨烯等)也被用于构筑 LbL 多孔膜。Ogoshi 等^[14]采用带相反电荷的柱[5]芳烃衍生物制备了 LbL 聚电解质膜。柱芳烃分子具备本征孔穴(~5 Å),因此能精确控制埃米级别的膜孔,对二硝基苯同分异构体表现出良好的分离性能。另外, Li 等^[15]通过静电络合组装制备了一种二维的超分子膜,形成单层蜂窝状,孔径为 3.7nm。在埃米/纳米水平上调控孔径和膜厚是分子分离的关键,特别是尺寸极度接近的不同分子,例如二甲苯异构体。

1.2 限域络合法

Yuan 和 Zhao 等提出限域络合法制备得到了具有梯度结构的纳米多孔聚电解质膜^[16](见图3)。将阳离子疏水聚电解质 PCMVImTf₂N 和 PAA 共溶在二甲基亚砜(DMSO)中,涂布在玻璃板上,80℃下干燥,最后浸没在氨水溶液中。氨水会逐渐渗透进入膜内部并使 PAA 去质子化,引发阳离子聚电解质和 PAA 间发生静电络合,原位交联固化的同时,PCMVImTf₂N 相分离而产生多孔结构。所获得的聚电解质膜截面为 30nm 到 100nm 范围的纳米孔。此外,通过调节聚电解质的电荷密度、分子量和添加剂等可进一步调控膜的孔径分布、络合梯度等,提高其强度以及应用。该方法操作简便,适用于多种阳离子聚电解质和羧酸类聚电解质。荷兰屯特大学 Vancso 教授等^[17]国内外多个课题组合成新型聚电解质,采用限域络合法制备了多孔聚电解质功能膜,应用于响应检测和分子分离等领域。

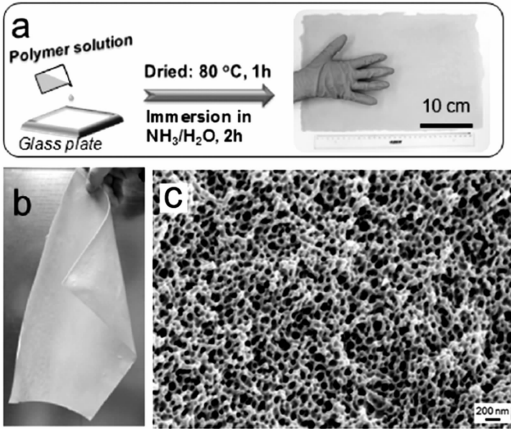


图 3 (a, b)限域络合法制备纳米多孔聚电解质膜示意图;(c)膜横截面扫描电子显微镜照片^[16a]
Figure 3 (a, b) Scheme for the preparation of a nanoporous polyelectrolyte membrane by electrostatic complex; (c) SEM images of the cross-sectional area of the membrane^[16a]

1.3 反离子交换法

严锋等^[18]率先报道了利用反离子交换法制备聚离子液体(PILs)多孔材料。他们以二甲基丙烯酸酯作为交联剂,通过甲基丙烯酸甲酯和含溴离子液体单体进行微乳液共聚制备了透明致密的聚离子液体凝胶。Br⁻反离子被 PF₆⁻ 交换后,材料变为多孔半透明状态。水和 DMSO 可使其多孔结构发生可逆转变(见图 4),类似嵌段共聚物都有这种成孔和闭孔现象,并深入研究了成孔机理和相图等。进一步采用光交联的咪唑类两亲性 PILs 制备获得的多孔膜,对重金属离子具有很强的吸附能力且能回收重复使用,对可持续环境应用有重要作用^[18d]。最近,高国华等^[19]采用反离子交换法制备了高比表面积多孔 PILs,发现该材料对 CO₂ 和环氧化合物的环加成反应有很好的催化活性。

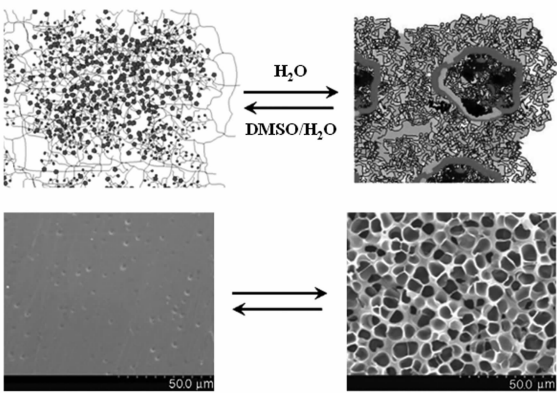


图 4 聚离子液体孔在 H₂O 和 DMSO/H₂O 中可逆变化及其电子扫描显微镜照片^[18a]
Figure 4 Scheme of the pores reversible in H₂O and DMSO/H₂O and their SEM images^[18a]

1.4 嵌段聚合物自组装机

呼吸图法是制备蜂窝状多孔膜的有效方法,两亲性聚合物能够稳定冷凝于疏水有机溶剂中的水滴^[20](见图 5)。Karthauss 等发现荷负电的聚电解质络合物能够降低冷凝水滴的表面张力,有利于形成结构规整的蜂窝状多孔膜^[21]。此外,也可以通过聚电解质嵌段聚合物呼吸图法制备多种微纳孔结构^[22]。许多工作以聚苯乙烯(PS)为中性疏水链段,以聚电解质为亲水链段(如 PAA^[23] 和 P4VP^[24])研究了嵌段聚电解质的成孔行为。Peinemann 等^[25]结合嵌段共聚物自组装和溶致相分离过程,提出了一步法制备嵌段共聚物纳米多孔膜,兼具有表面规整纳米孔和传统相分离聚合物多孔膜的截面孔结构与力学强度。

PS-*b*-P4VP 嵌段共聚物溶解在 DMF/THF 混合溶剂中,溶液涂抹在玻璃基板上,室温干燥 10s,然后浸没在水中 24h,最终室温干燥。通过这种方法形成的截面多孔结构和溶致相分离成孔结构非常相似,同时膜的表面形成了结构规整的纳米尺寸多孔结构。

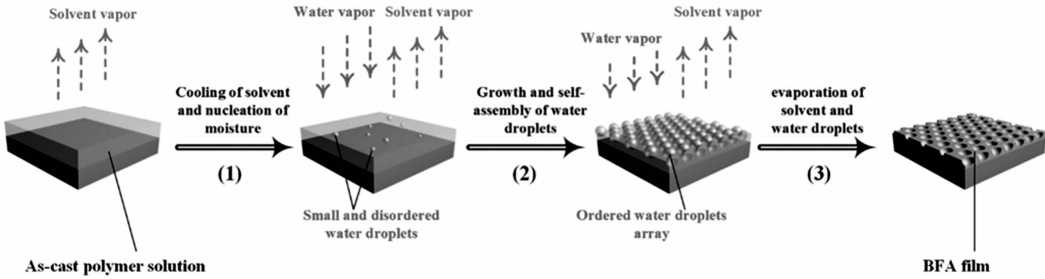


图 5 呼吸图法制备多孔膜的机理示意^[20]
Figure 5 Mechanism of figure breath for preparation for porous film^[20]

1.5 冷冻干燥法

稳定的大孔结构和孔隙率是细胞迁移、营养物质和代谢废物高效运输的必要因素之一,对生物支架材料十分重要。将聚电解质水溶液冷冻干燥后可以获得大孔和微孔结构,该方法在组织工程领域进行了广泛的应用研究^[26]。将壳聚糖阳离子聚电解质和多种阴离子聚电解质(果胶、聚半乳糖醛酸、海藻酸钠、羧甲基纤维素、蚕丝蛋白等)进行络合,得到的混合分散液或沉淀进行冷冻干燥,能够制备多孔聚电解质支架。所选聚电解质原料的化学组成和加工工艺等影响支架的孔结构和组织工程性能。Zhang 等^[27]研究发现,壳聚糖-海藻酸钠的溶液粘度影响其形成的多孔骨架结构和力学强度。Ding 等^[28]利用聚电解质自组装并冷冻干燥技术合成了多孔水凝胶,采用金属离子交联固化形成三维网络结构(见图 6),具有形状记忆、可注射以及弹性响应等功能。

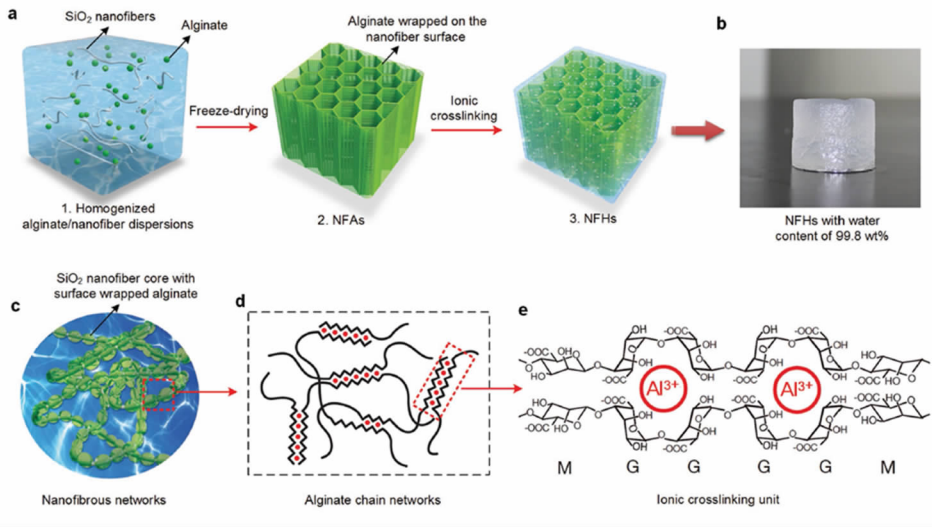


图 6 (a) 多孔聚电解质支架材料的制备步骤示意图;(b) 含水量达 99.8%(wt)的纳米纤维水凝胶光学照片;
(c-e) 亲水性纳米纤维网络的三种结构网络示意图^[28]
Figure 6 (a) Schematic showing the preparation steps of porous polyelectrolyte scaffolds; (b) an optical photograph showing an nanofibrous hydrogels with an ultrahigh water content of 99.8%(wt); (c-e) schematics of the three structural levels of the hydrated nanofibrous networks^[28]

除了上述方法外,清华大学李广涛教授课题组^[29]采用模板法制备多孔 PIL 材料,将 SiO₂ 纳米颗粒分散在单体中进行本体聚合,通过氢氟酸刻蚀掉 SiO₂ 模板制得三维有序的多孔 PIL 材料。其孔状结构

和尺寸精确可调,并适用于制备光子晶体传感器。

2 多孔聚电解质的应用

多孔聚电解质兼具孔结构和电荷,可应用于离子、带电粒子、大分子的分离、检测和传输等。另外,荷电界面效应增强了粒子/药物相互作用,结合缓释技术,多孔聚电解质可作为高负载基因的载体材料应用于基因治疗领域,也在有机催化领域展现出优异的性能。

2.1 清洁环境应用

重金属离子(铁、铅、铜、镍等)是水体污染和人类健康的重要威胁之一。多孔聚电解质与离子间存在强相互作用,能有效清除重金属离子。张晨等^[30]将 PAA 链段接枝到多孔聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)蒙钠石上,多孔聚电解质杂化材料对 Cu^{2+} 的吸附高达 35.30mg/g。Chen 等^[31]制备了荷负电的多孔聚丙烯腈,提高了对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ag^{+} 等重金属离子的吸附能力。多孔海藻酸钠对 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子也有很强的吸附作用^[32]。此外,多孔聚电解质也能清除有机溶剂中的污染物^[33],高效吸附 CO_2 等环境副作用气体^[34]。Long 等^[35]对多孔芳香烃框架材料(PAF)进行离子功能化后,所获得的多孔聚合物对氨气具有很强的吸附能力(2mmol/g,0.05mbar 平衡压力,如图 7 所示)。最近,Im 等利用化学气相沉积法制备交联聚电解质膜^[36],通过该方法将聚电解质沉积到不锈钢网上制出亲水/疏油膜,其油水的分离效率高达 99%,通量高达 $2.32 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。徐铜文等^[37]制备了层状多孔离子交换膜,大幅度提高了离子分离选择性和传递速度,并能回收废水中的酸。

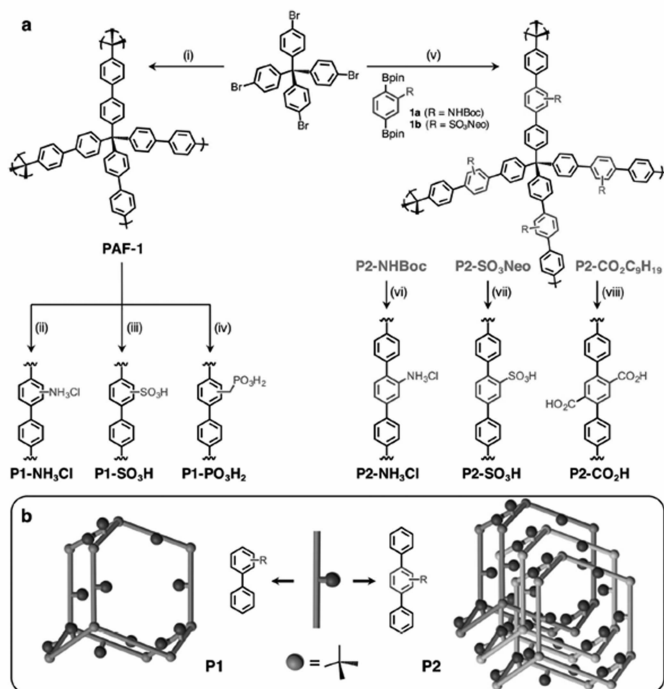


图 7 (a)合成离子功能化 PAF 路线图;(b) 离子功能化 PAF 结构示意图^[35]

Figure 7 (a) General scheme for the synthesis of ionic PAF; (b) illustration of ionic PAF structures^[35]

聚电解质还可用于制备传感器或驱动器。钱锦文等^[38]利用 LbL 技术将 PDDA/PAA 络合物组装于光纤表面制成纳米多孔涂层,其传感速度比 PDDA/PAA 致密膜快了十倍以上。这是因为聚电解质多孔通道提高了分子扩散速度,从而缩短响应时间^[16a]。Vancso 等^[39]将聚二茂铁硅烷官能团引入多孔聚电解质膜制备了氧化还原响应器件,通过聚合物主链二茂铁官能团还原氧化的状态可以实现多孔结构的可逆开闭。

Yuan 和 Zhao 等^[16b]制备了聚离子液体络合物纳米多孔膜驱动器(见图 8)。薄膜在室温下接触丙酮蒸汽气氛(24kPa, 20℃)时,发生快速卷曲运动,在 0.1s 内卷曲 360 度,比其它同类聚合物驱动器运动速度快一个数量级。此外,多孔膜驱动器还能鉴别 13 种有机溶剂分子,包括检测水中低含量的丙酮分子(0.1%(mol))^[16c]。机理分析表明,薄膜截面的络合梯度结构是其能够运动的原因,孔道结构加速了膜内分子传质,驱动速度提高了约 1000 倍。Lin 等^[40]将经聚离子液体修饰的滤纸多孔纤维素引入该体系中,改善了驱动器的柔韧度。在多孔膜内杂化入金属有机框架材料后^[41],获得了氨气响应的驱动器。

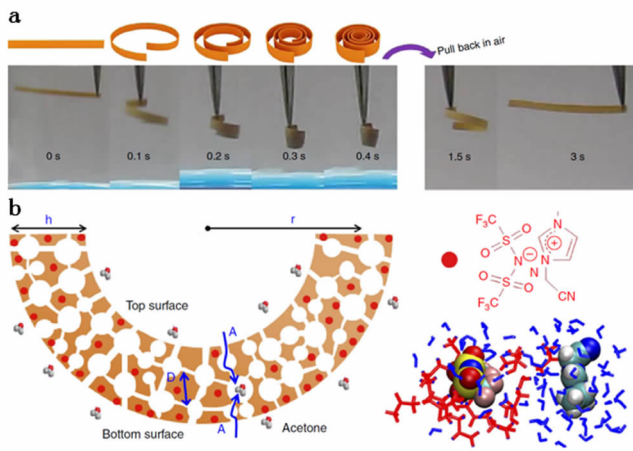


图 8 (a) 聚离子液体络合物纳米多孔膜在丙酮蒸汽中(左图)及空气中(右图)的快速运动;

(b) 溶剂分子扩散驱动机理图^[16b]

Figure 8 (a) Adaptive movement of a nanoporous poly(ionic liquid) complex membrane placed in acetone vapour (left) and then back in air (right); (b) Actuation mechanism via solvent molecule sorption^[16b]

2.2 可持续能源应用

Yuan 和 Wang 等将 PILTf₂N-PAA 多孔膜在真空中碳化制备了大尺寸氮掺杂多孔碳膜^[42],具有可控的孔结构、高度有序的石墨相和高掺杂率,在电化学催化领域表现出优异性能。严峰等^[43]利用介孔硅球作为模板,与 PILs 共混后碳化制备氮掺杂多孔碳材料,作为超级电容器的电极,在 6M KOH 水溶液中电流密度为 1A·g⁻¹时电容密度达到 210F·g⁻¹。

李先锋等^[44]通过蒸汽诱导相转化法将磺酸化的聚醚醚酮和聚醚砜制备成多孔聚电解质膜,膜表面兼具亲水性和离子导电性,可提高离子选择性。此外,聚醚砜/磺酸化聚醚醚酮共混高分子体系、交联聚醚砜等多孔聚电解质膜也用于钒液流电池(VFB),提高了质子传导性、稳定性和离子选择性,所制备的钒液流电池中具有较高的效率(见图 9)。徐铜文等^[45]合成了一种季铵化本征微孔聚合物,发现这种多孔聚电解质具有很好的化学稳定性。同时,由于纳米微孔和静电的协同效应,该多孔材料还表现出优异的氢氧根传导性,在最佳条件下达到 164.4mS/cm,有望应用于燃料电池、液流电池和透析等领域。

生物膜通过离子通道和水通道高效控制物质传输,是当前实现仿生门控功能的研究热点。Peinemann 等^[25, 46]通过溶致相分离结合嵌段共聚聚合物自组装研究了 PS-*b*-P4VP 多孔膜的 pH 值响应性门控行为。当 pH 值从 2 转变到 8 时,水通量可以提高近百倍。江雷等^[47]通过设计制备了一种沙漏型纳米孔道(两端开口处为 250~300nm 而中间窄处仅有 10~30nm)并通过等离子体引发的自由基聚合将 PAA 接枝到孔道内侧。PAA 的后修饰使得孔道具有智能响应性,pH 值从 2 到 10 的转变可以实现孔道多次可逆的开合,通过将聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)接枝到孔道的另一侧,制备了具有温度和 pH 值多重响应的离子门控器件(见图 10),通过双重纳米通道门控可以实现单系统多重响应特性^[47]。离子通道和离子泵已在实验室条件下应用于发电和电压响应等能量转换,表明具有很强的应用前景。

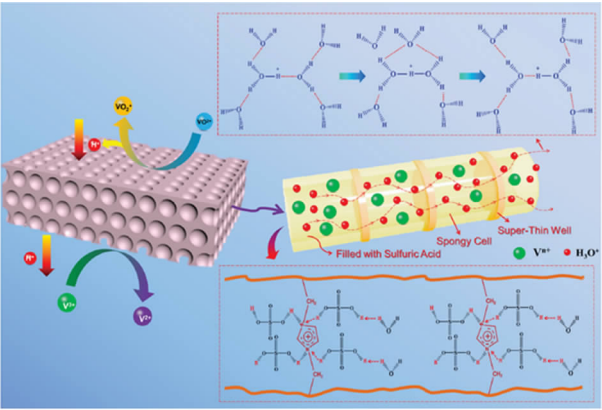


图 9 内交联海绵状荷电多孔膜及其在钒液流电池中的应用^[44c]

Figure 9 Principle of the advanced charged sponge-like membrane with an internal crosslinked network applied in a VFB^[44c]

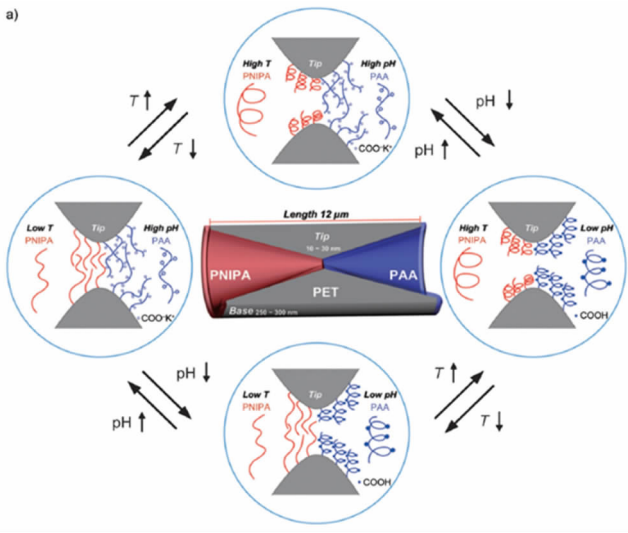


图 10 仿生不对称 pH/温度响应单纳米通道设计原理^[47c]

Figure 10 Principles for designing biomimetic asymmetric pH/Temperature responsive nanochannels^[47c]

2.3 生物医药应用

三维多孔聚电解质材料可应用于组织工程、生物修复和药物释放。张等^[48]率先将壳聚糖作为细胞培养、基因组织工程和药物释放的骨架材料。他们在多孔壳聚糖-海藻酸钠支架上培养恶性胶质瘤细胞系细胞,促进具有癌症干细胞特征的细胞增殖和富集。在另一项骨缺损修复研究中,壳聚糖-海藻酸钠多孔聚电解质支架促进了充质干细胞的球态生长。另外,他们还发现壳聚糖多孔支架的结晶度与壳聚糖浓度呈正相关,与溶液的酸度呈负相关,并开发了孔径大小、孔取向和机械刚度有利于骨骼肌组织再生的三维壳聚糖支架。

Caruso 等^[49]制备了聚(甲基丙烯酸)(PMA)多孔粒子,在细胞内的流动性取决于颗粒大小、形状、表面化学和细胞生理学等因素(见图 11)。例如,吞噬血细胞与聚(乙二醇)(PEG)多孔颗粒的缔合随着粒径的减小而降低。除了颗粒之外,多孔聚电解质膜也被用于药物输送。计剑等^[50]发现聚乙烯亚胺/PAA 孔状多层膜中的孔结构在处于饱和湿度时可以自愈。基于这些动态特征,代表性疏水性药物三氯生被封装在膜中用于表面介导的药物传输。孔隙度提高了膜的载药量,湿度调节的孔门控可以维持药物持续释放。

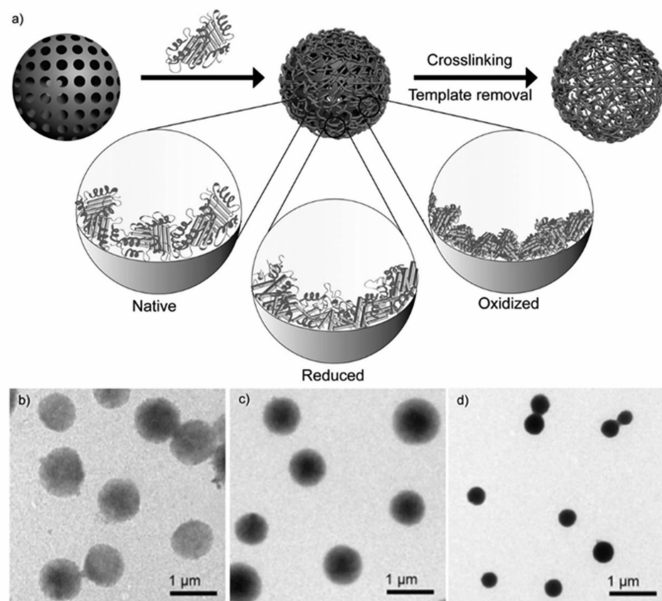


图 11 (a) 多孔粒子制备示意图;(b-d)为三种多孔粒子的透射电子显微镜照片^[49c]

Figure 11 (a) Schematic representation of the fabrication of porous particles; (b-d) TEM images of three types of porous particles^[49c]

2.4 催化剂应用

多孔聚电解质的孔隙和静电协同作用使得它们适合用于制备高催化性能的反应器^[51]。Ma 等^[52]通过孔内原位聚合将共价有机框架(COF)和具有催化活性的聚电解质结合在一起,该杂化多孔聚电解质显著提高了环氧化合物环加成反应的催化效率。此外,刘等^[53]发现具有超高浓度氨基的多孔聚苯乙烯树脂在 Friedel-Crafts 烷基化和贝克曼重排反应中有很好的催化活性。Yuan 和 Zhao 等^[16e]制备的多孔 PIL 络合物,其多孔网络首次实现了高达 13%(wt)的铜离子负载。该复合催化剂在温和条件下,实现了烷烃的高效有氧催化。另外,王军等^[54]合成了高比表面积多孔 PIL 网络,其具有较高的离子密度和较强的碱性,可用于催化环氧化合物和 CO₂ 的环加成反应。此外,通过负载钨纳米颗粒氧化苯甲醇和从果糖直接催化合成 2,5-二甲酰呋喃,进一步扩大了多孔聚电解质的催化功能。

3 总结与展望

多孔聚电解质协同结合了聚合物加工性与电解质静电效应双重结构特点。尤其孔道尺寸在 100 nm 以下时,荷电效应和纳米孔的限域效应协同作用,能够强化选择性传质和官能团的界面催化与识别功能,丰富了多孔聚合物材料的调控手段,在物质分离、离子门控、化学催化、智能响应和生物材料等领域表现出优异的性质。因此,多孔聚电解质在过去十年内获得了快速发展,开发了层层组装、限域络合、反离子交换、嵌段聚合物自组装和冷冻干燥等方法,制备了聚电解质多孔膜、多孔粒子、支架、高比表面积粉体等功能材料,应用于环境修复、液体纯化/分离、离子筛分、电池隔膜、生物支架、药物输送、催化等领域,表现出优异的性能。

多孔聚电解质的研究还处于快速发展阶段,存在许多待解决的问题和发展机遇。首先,高比表面积聚电解质微孔材料制备困难。由于聚电解质的反离子热运动以及伴生的堵孔效应与盐桥效应,目前多孔聚电解质的比表面积仍较低(小于 400 m²/g),限制了静电与纳米孔协同效应的充分发挥。高比表面积(>1000 m²/g)多孔聚电解质的制备是未来的重要挑战之一。其次,多孔聚电解质材料的器件化。多孔聚电解质二维层状材料、纤维和长尺度规整通道等结构及器件化目前仍然难以实现。如能将多孔聚电解质

与 3D 打印^[55]、微流体^[56]、湿态/静电纺丝^[57]、本征微孔聚合物^[45]和共轭微孔聚合物^[58]等合成方法和微加工技术结合,能够通过器件材料强化多孔聚电解质功能材料形成界面协同特点,在能源、生命与环境领域都有重要的应用潜力,是极具前景的研究方向。最后,对多孔聚电解质限域传质协同机理的理解仍然比较模糊。尽管已发现多孔聚电解质材料可以大幅度提高催化、离子传导等性能,但对荷电微孔的结构表征与计算模拟还处于初步阶段,加强对泛分子尺度孔~静电协同效应和限域传质的量化模拟和理解,将有力推动多孔聚电解质的精细制备与应用。

参考文献:

- [1] a) Wu D, Xu F, Sun B, Fu R, He H, Matyjaszewski K. *Chem Rev*, 2012, 112(7): 3959~4015; b) Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, Georgiadis J G, Mariñas B J, Mayes A M. *Nature*, 2008, 452: 301~310.
- [2] a) Dobrynin A V, Rubinstein M. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(11): 1049~1118; b) Lu J, Yan F, Texter J. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(5): 431~448; c) Yuan J, Mecerreyes D, Antonietti M. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(7): 1009~1036; d) Qian W, Texter J, Yan F. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(4): 1124~1159.
- [3] a) Li N, Fane A G, Ho W S, Matsuura T. *Advanced Membrane Technology & Applications*. Wiley, Hoboken, 2008; b) Larsen M B, Van Horn J D, Wu F, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2017, 50(11): 4363~4371.
- [4] Zhang P, Li M, Yang B, Fang Y, Jiang X, Veith G M, Sun X G, Dai S. *Adv Mater*, 2015, 27(48): 8088~8094.
- [5] a) Decher G. *Science*, 1997, 277 (5330): 1232~1237; b) Richardson J J, Björnmalm M, Caruso F. *Science*, 2015, 348 (6233): 411.
- [6] Zhao Q, An Q F, Ji Y, Qian J, Gao C. *J Membr Sci*, 2011, 379(1): 19~45.
- [7] a) Mendelsohn J D, Barrett C J, Chan V V, Pal A J, Mayes A M, Rubner M F. *Langmuir*, 2000, 16(11): 5017~5023; b) Hiller J, Mendelsohn J D, Rubner M F. *Nat Mater*, 2002, 1(1): 59~63.
- [8] Fery A, Schöler B, Cassagneau T, Caruso F. *Langmuir*, 2001, 17(13): 3779~3783.
- [9] Cho C, Jeon J-W, Lutkenhaus J, Zacharia N S. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(11): 4930~4936.
- [10] Li C, Wang K, Gong Y, Li Z, Zhang J, Luo G, Zhuo R, Zhang X. *J Mater Chem*, 2012, 22(5): 2045~2050.
- [11] Fu Y, Bai S, Cui S, Qiu D, Wang Z, Zhang X. *Macromolecules*, 2002, 35(25): 9451~9458.
- [12] Li Q, Quinn J F, Caruso F. *Adv Mater*, 2005, 17(17): 2058~2062.
- [13] Chen J, Xia X, Huang S, Zhuo R. *Adv Mater*, 2007, 19(7): 979~983.
- [14] Ogoshi T, Takashima S, Yamagishi T A. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(34): 10962~10964.
- [15] Zhang K D, Tian J, Hanifi D, Zhang Y B, Sue A C H, Zhou T Y, Zhang L, Zhao X, Liu Y, Li Z T. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (47): 17913~17918.
- [16] a) Zhao Q, Yin M, Zhang A P, Prescher S, Antonietti M, Yuan J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(15): 5549~5552; b) Zhao Q, Dunlop J W C, Qiu X, Huang F, Zhang Z, Heyda J, Dzubielia J, Antonietti M, Yuan J. *Nat Commun*, 2014, 5: 4293; c) Zhao Q, Heyda J, Dzubielia J, Taeuber K, Dunlop J W C, Yuan J. *Adv Mater*, 2015, 27(18): 2913~2917; d) Taeuber K, Zhao Q, Antonietti M, Yuan J. *Acs Macro Lett*, 2015, 4(1): 39~42; e) Zhao Q, Zhang P, Antonietti M, Yuan J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(29): 11852~11855.
- [17] Zhang K, Feng X, Sui X, Hempenius M A, Vancso G J. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(50): 13789~13793.
- [18] a) Yan F, Texter J. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(14): 2440~2443; b) England D, Yan F, Texter J. *Langmuir*, 2013, 29(38): 12013~12024; c) Gu H, Texter J. *Polymer*, 2014, 55(16): 3378~3384; d) Ren Y, Zhang J, Guo J, Chen F, Yan F. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38(14): 1700151.
- [19] Qin L, Wang B, Zhang Y, Chen L, Gao G. *Chem Commun*, 2017, 53(26): 3785~3788.
- [20] a) Zhang A, Bai H, Li L. *Chem Rev*, 2015, 115(18): 9801~9868. b) Wan L, Zhu L, Xu Z. *Chem Commun*, 2015, 50(31): 4024~4039.
- [21] Kabuto T, Hashimoto Y, Karthaus O. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(17): 3569~3573.
- [22] a) Sai H, Tan K W, Hur K, Asenath-Smith E, Hovden R, Jiang Y, Riccio M, Muller D A, Elser V, Estroff L A, Gruner S M, Wiesner U. *Science*, 2013, 341(6145): 530~534; b) Tan K W, Jung B, Werner J G, Rhoades E R, Thompson M O, Wiesner U. *Science*, 2015, 349(6243): 54~58.
- [23] a) Li L, Zhong Y, Ma C, Li J, Chen C, Zhang A, Tang D, Xie S, Ma Z. *Chem Mater*, 2009, 21(20): 4977~4983; b) Li L, Zhong Y, Gong J, Li J, Chen C, Zeng B, Ma Z. *Soft Matter*, 2011, 7(2): 546~552.

- [24] a) Li J, Cheng J, Zhang Y, Gopalakrishnakone P. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287(1): 29~36; b) Escalé P, Rubatat L, Derail C, Save M, Billon L. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(14): 1072~1076.
- [25] Peinemann K-V, Abetz V, Simon P F W. *Nat Mater*, 2007, 6: 992~996.
- [26] a) Slotkin J R, Pritchard C D, Luque B, Ye J, Layer R T, Lawrence M S, O'shea T M, Roy R R, Zhong H, Vollenweider I, Edgerton V R, Courtine G, Woodard E J, Langer R. *Biomaterials*, 2017, 123(Supplement C): 63~76; b) Coutinho D F, Sant S, Shakiba M, Wang B, Gomes M E, Neves N M, Reis R L, Khademhosseini A. *J Mater Chem*, 2012, 22(33): 17262~17271.
- [27] Florczyk S J, Kim D-J, Wood D L, Zhang M. *J Biomed Mater Res A*, 2011, 98A(4): 614~620.
- [28] Si Y, Wang L, Wang X, Tang N, Yu J, Ding B. *Adv Mater*, 2017, 29(24): 1700339.
- [29] a) Huang J, Tao C-a, An Q, Zhang W, Wu Y, Li X, Shen D, Li G. *Chem Commun*, 2010, 46(6): 967~969; b) Cui J, Zhu W, Gao N, Li J, Yang H, Jiang Y, Seidel P, Ravoo B J, Li G. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(15): 3844~3848.
- [30] Han J, Du Z, Zou W, Li H, Zhang C. *J Hazard Mater*, 2014, 276: 225~231.
- [31] Liu X, Chen H, Wang C, Qu R, Ji C, Sun C, Zhang Y. *J Hazard Mater*, 2010, 175(1): 1014~1021.
- [32] Chen J H, Xing H T, Guo H X, Li G P, Weng W, Hu S R. *J Hazard Mater*, 2013: 285~294.
- [33] Zhao Q, Soll S, Antonietti M, Yuan J. *Polym Chem*, 2013, 4(8): 2432~2435.
- [34] Dani A, Crocella V, Magistris C, Santoro V, Yuan J, Bordiga S. *J Mater Chem A*, 2017, 5(1): 372~383.
- [35] Barin G, Peterson G W, Crocella V, Xu J, Colwell K A, Nandy A, Reimer J A, Bordiga S, Long J R. *Chem Sci*, 2017, 8(6): 4399~4409.
- [36] Joo M, Shin J, Kim J, You J B, Yoo Y, Kwak M J, Oh M S, Im S G. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(6): 2329~2337.
- [37] Ge L, Mondal A N, Liu X, Wu B, Yu D, Li Q, Miao J, Ge Q, Xu T. *J Membr Sci*, 2017, 536(Supplement C): 11~18.
- [38] Gui Z, Qian J, Yin M, An Q, Gu B, Zhang A. *J Mater Chem*, 2010, 20(36): 7754~7760.
- [39] Folkertsma L, Zhang K, Czakkel O, De Boer H L, Hempenius M A, Van Den Berg A, Odijk M, Vancso G J. *Macromolecules*, 2017, 50(1): 296~302.
- [40] Lin H, Gong J, Miao H, Guterman R, Song H, Zhao Q, Dunlop J W C, Yuan J. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(17): 15148~15155.
- [41] Sun J K, Lin H J, Zhang W Y, Gao M R, Antonietti M, Yuan J. *Mater Horiz*, 2017, 4(4): 681~687.
- [42] a) Wang H, Min S X, Ma C, Liu Z X, Zhang W Y, Wang Q, Li D B, Li Y Y, Turner S, Han Y, Zhu H B, Abou-Hamad E, Hedhili M N, Pan J, Yu W L, Huang K W, Li L J, Yuan J Y, Antonietti M, Wu T. *Nat Commun*, 2017, 8; b) Wang H, Min S X, Wang Q, Li D B, Casillas G, Ma C, Li Y Y, Liu Z X, Li L J, Yuan J Y, Antonietti M, Wu T. *Acs Nano*, 2017, 11(4): 4358~4364; c) Wang H, Jia J, Song P F, Wang Q, Li D B, Min S X, Qian C X, Wang L, Li Y F, Ma C, Wu T, Yuan J Y, Antonietti M, Ozin G A. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(27): 7847~7852.
- [43] Qiu B, Pan C, Qian W, Peng Y, Qiu L, Yan F. *J Mater Chem A*, 2013, 1(21): 6373~6378.
- [44] a) Yuan Z Z, Duan Y Q, Zhang H Z, Li X F, Zhang H M, Vankelecom I. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(2): 441~447; b) Lu W J, Yuan Z Z, Li M R, Li X F, Zhang H M, Vankelecom I. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(4): 1604587; c) Zhao Y Y, Li M R, Yuan Z Z, Li X F, Zhang H M, Vankelecom I, F J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(2): 210~218.
- [45] Yang Z, Guo R, Malpass-Evans R, Carta M, Mckeown N B, Guiver M D, Wu L, Xu T. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(38): 11499~11502.
- [46] a) Nunes S P, Behzad A R, Hooghan B, Sougrat R, Karunakaran M, Pradeep N, Vainio U, Peinemann K V. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3516~3522; b) Yu H, Qiu X, Nunes S P, Peinemann K V. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(38): 10072~10076.
- [47] a) Xia F, Guo W, Mao Y D, Hou X, Xue J M, Xia H W, Wang L, Song Y L, Ji H, Qi O Y, Wang Y G, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26): 8345~8350; b) Hou X, Liu Y J, Dong H, Yang F, Li L, Jiang L. *Adv Mater*, 2010, 22(22): 2440; c) Hou X, Yang F, Li L, Song Y L, Jiang L, Zhu D B. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(33): 11736~11742; d) Guo W, Tian Y, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2013, 46(12): 2834~2846; e) Mi L, Yu J C, He F, Jiang L, Wu Y F, Yang L J, Han X F, Li Y, Liu A, Wei W, Zhang Y J, Tian Y, Liu S Q, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(30): 10441~10446; f) Hou X, Zhang H C, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(22): 5296~5307.
- [48] a) Kievit F M, Florczyk S J, Leung M C, Wang K, Wu J D, Silber J R, Ellenbogen R G, Lee J S H, Zhang M Q. *Biomaterials*, 2014, 35(33): 9137~9143; b) Florczyk S J, Kim D-J, Wood D L, Zhang M. *J Biomed Mater Res A*, 2011, 98A(4): 614~620; c) Wang K, Kievit F M, Florczyk S J, Stephen Z R, Zhang M Q. *Biomacromolecules*, 2015, 16(10): 3362~3372.
- [49] a) Yan Y, Lai Z W, Goode R J A, Cui J W, Bacic T, Kamphuis M M J, Nice E C, Caruso F. *Acs Nano*, 2013, 7(6): 5558~5567; b) Yan Y, Gause K T, Kamphuis M M J, Ang C S, O'brien-Simpson N M, Lenzo J C, Reynolds E C, Nice E C, Caruso F. *Acs Nano*, 2013, 7(12): 10960~10970; c) Gause K T, Yan Y, Cui J W, O'brien-Simpson N M, Lenzo J C, Reynolds E C, Caruso F.

- Acs Nano, 2015, 9(3): 2433~2444.
- [50] Chen X, Ren K, Zhang J, Li D, Zhao E, Zhao Z J, Xu Z, Ji J. Adv Funct Mater, 2015, 25(48): 7470~7477.
- [51] Lu Y, Ballauff M. Prog Polym Sci, 2016, 59(Supplement C): 86~104.
- [52] Sun Q, Aguila B, Perman J, Nguyen N, Ma S. J Am Chem Soc, 2016, 138(48): 15790~15796.
- [53] Zhang B, Liu C, Wang L, Yi X, Zheng A, Deng W, Qi C, Liu F. Catal Commun, 2015, 68(Supplement C): 25~30.
- [54] a) Guo Z, Cai X, Xie J, Wang X, Zhou Y, Wang J. Acs Appl Mater Interfaces, 2016, 8(20): 12812~12821; b) Wang Q, Cai X, Liu Y, Xie J, Zhou Y, Wang J. Appl Catal B-Environ, 2016, 189: 242~251; c) Hou W, Wang Q, Guo Z, Li J, Zhou Y, Wang J. Catal Sci Technol, 2017, 7(4): 1006~1016.
- [55] a) Malda J, Visser J, Melchels F P, Jüngst T, Hennink W E, Dhert W J A, Groll J, Huttmacher D W. Adv Mater, 2013, 25(36): 5011~5028; b) Truby R L, Lewis J A. Nature, 2016, 540: 371~378.
- [56] Zhang L, Cai L-H, Lienemann P S, Rossow T, Polenz I, Vallmajo-Martin Q, Ehrbar M, Na H, Mooney D J, Weitz D A. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(43): 13470~13474.
- [57] a) Y Kou L, Huang T, Zheng B, Han Y, Zhao X, Gopalsamy K, Sun H, Gao C. Nat Commun, 2014, 5: 3754; b) Meng X, Perry S L, Schiffman J D. Acs Micro Lett, 2017, 6(5): 505~511; c) Ma H, Chen G, Zhang J, Liu Y, Nie J, Ma G, Polymer, 2017, 110: 80~86.
- [58] a) Ghasimi S, Prescher S, Wang Z J, Landfester K, Yuan J, Zhang K A I. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(48): 14549~14553; b) Fischer S, Schmidt J, Strauch P, Thomas A. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(46): 12174~12178.

Progress in Porous Polyelectrolytes Functional Materials

TANG Qing-quan, ZHAO Qiang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

Abstract: Porous polyelectrolytes synergistically combine electrostatic charge and high specific surface area, which has important applications in energy, environment, biomedicine and other fields and has been rapidly developed in recent years. Due to its charge and hydrophilicity, methods for preparation of porous polyelectrolytes differ from the traditional porous polymers, and also exhibits unique properties. This review summarizes methods for the preparation of porous polyelectrolytes, including layer-by-layer assembly, block copolymer polyelectrolytes self-assembly, counter anion exchange, poor solvent electrostatic complex, and its applications in environment, energy, biomedicine and catalyst. Lastly, the future research of porous polyelectrolytes is briefly discussed.

Key words: Porous polymer; Polyelectrolytes; Ionic liquid; Self-assembly; Electrostatic complexation