

聚合物基纳米通道的构筑、功能化及应用研究进展

钱永超^{1,2}, 田 威^{1*}, 闻利平²

(1.西北工业大学理学院, 西安 710072; 2.中国科学院理化技术研究所仿生材料与
界面科学重点实验室, 北京 100190)

摘要:纳米通道在生命过程中起着至关重要的作用。利用聚合物基纳米通道研究离子、分子等在通道内的
输运、识别、响应及门控的仿生过程和性质,受到了科学家的广泛关注和研究。目前,构筑聚合物基纳米通道最
常用方法是径迹刻蚀技术。刻蚀后的固态纳米通道具有可功能化的基团,科学家正在广泛开展探究纳米孔道
功能化的方法研究。本文主要从几种聚合物的刻蚀方法及形状控制,来介绍纳米通道的构筑方法。同时,本文
还总结了纳米通道功能化修饰的常用方法。最后,介绍了纳米通道在多方面的应用、未来的展望以及目前该领
域存在的一些挑战。

关键词:聚合物基纳米通道; 径迹刻蚀技术; 功能化; 修饰

引言

在生命体中,离子通道在循环、代谢和物质传递等方面起着至关重要的作用^[1~5]。例如,离子通道由
于它的高选择性能,可以快速传递离子;嗅觉感觉神经元的气味门控通道,能通过测定二氧化碳,进行定
位和导航。生命体中,纳米通道由于精密的结构、独特的性质,可以维持和控制生命体的循环等过程。由
于磷脂双分子层易受外界条件影响或破坏的原因,科学家们开发研究了许多可以替代的仿生材料。在生
命体纳米通道的优良性质和结构的启发下,仿生纳米通道的构筑及性能研究,已经得到了科学家的广泛
的关注。

聚合物基纳米通道是固态纳米通道中最容易获得且功能化修饰简单的一种基材。聚合物基纳米通
道的制备最常用的方法是径迹刻蚀技术。该方法可以根据研究的需要,通过控制对应的刻蚀体系及方
法,获得不同形状的纳米通道。经过刻蚀之后的纳米通道内,具有大量的可功能化的基团,大大丰富了聚
合物基纳米通道的应用领域。研究者们受生命体的离子通道、传质蛋白和神经递质传递等性质和过程的
启发,开发并设计了以固态纳米通道/纳米孔为平台,探索仿生纳米通道的传质、响应和识别等性能^[6~8]。
利用径迹刻蚀技术对聚合物进行刻蚀,制备出多种形状的聚合物基纳米通道^[9,10]。采取共价修饰法、静
电自组装法、等离子接枝法、电化学聚合法和仿生贻贝等方式,把功能分子或聚合物引入到纳米通道内
部,使纳米通道的功能更加广泛、应用更加智能。

1 聚合物基纳米通道的构筑

1.1 径迹刻蚀技术

目前,径迹刻蚀技术是构筑聚合物基仿生纳米通道的最常用方法^[11]。膜材料通常选择具有一定韧
性、强度和耐热性等性能的聚合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰亚胺(PI)以及聚碳酸酯(PC)。

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2019. 10. 002
收稿:2019-06-19;修回:2019-07-18;
基金项目:国家自然科学基金项目(21374088,21625303,51673206,21434003)以及西北工业大学博士论文创新基金
(CX201922);
作者简介:钱永超(1990—),男,在读博士生,主要从事聚合物基纳米通道、仿生性能研究及聚合物基膜材料的构筑;
* 通讯联系人,E-mail:happytw_3000@nwpu.edu.cn.

随着电化学刻蚀过程的进行,具有潜径迹的通道被刻蚀液断键刻蚀,逐渐形成纳米孔。人们可以通过采用不同的刻蚀液、刻蚀时间、刻蚀速率等方式来控制所形成的聚合物基纳米通道的不同形状。刻蚀装置如图 1 所示,具有潜径迹的膜材料被放置在两个刻蚀池子的中间,通过模具固定,避免刻蚀过程中液体渗漏现象的发生。在被刻蚀膜两侧施加 1V 的跨膜电压,利用电流电压检测装置监测整个刻蚀过程。通过测试电流值,判断阻止刻蚀的条件,以便及时更换阻止液。

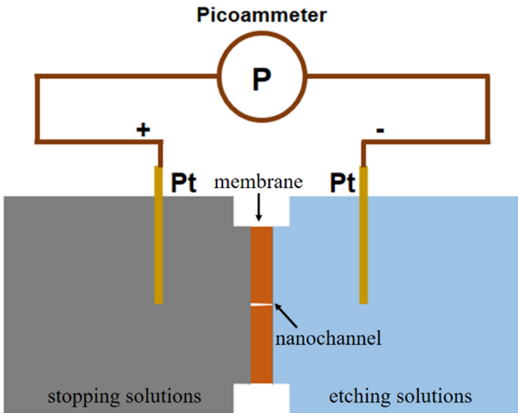


图 1 电化学刻蚀装置(非对称纳米通道)

Figure 1 The device of electrochemical etching (Asymmetric nanochannel)

1.2 纳米通道形状的控制

纳米通道的形状主要通过刻蚀时间和刻蚀速率相互作用来进行调控。一般来讲,若需要通道的几何结构更趋向于圆柱形,则需要增加体相刻蚀速率。反之,体相刻蚀速度越慢,通道的几何结构更趋向于圆锥形。通过表面活性剂的保护,可以实现纳米孔的部分刻蚀,达到保护孔道的目的。通过潜径迹化学刻蚀的方法可以构筑多种形状(分别为圆柱型^[13]、哑铃型^[14]、沙漏型^[15]、雪茄型^[16]、圆锥型^[17]、子弹型^[18]、漏斗型^[19~21]等)的纳米通道(如图 2^[12]所示)。其中,对称刻蚀,即在膜两侧均加入刻蚀液,则会得到对称形状的纳米通道,如圆柱形、沙漏型、哑铃型和雪茄型;非对称刻蚀,即在膜一侧加入刻蚀液,另一侧加入阻止液,便可以得到非对称形状的纳米通道,如圆锥型、子弹型和漏斗型。

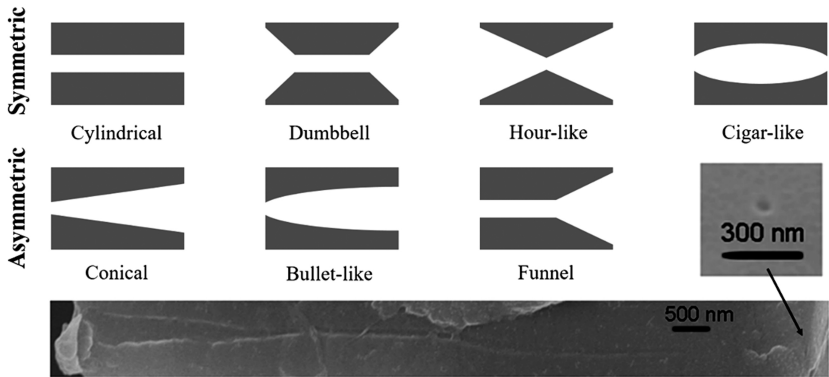


图 2 利用径迹刻蚀法制备的对称/非对称纳米通道^[12]

Figure 2 Constructing the symmetric/asymmetric nanochannels using electrochemical etching^[12]

1.3 刻蚀液体系

构筑不同形状的纳米通道,需要根据所选择材质及其性质的不同,选取适当的刻蚀-阻止体系。刻蚀 PET 膜,通常选取 9mol/L NaOH 为刻蚀液,阻止液为 1mol/L KCl+1mol/L HCOOH,在常温下刻蚀几十分钟到 1h 左右;刻蚀 PI 膜,刻蚀液和阻止液分别为 13%次氯酸钠和 1mol/L KI,在 50℃下刻蚀 3h 左

右;对于 PC 膜而言,一般在 50℃ 条件下,使用 6mol/L NaOH+10% 甲醇作为刻蚀液,以 1mol/L KCl+1mol/L HCOOH 作为阻止液进行刻蚀。化学刻蚀,使高分子链上的化学键水解(以 PET 的刻蚀为例),使经过刻蚀的膜的表面被羧基(—COOH)和羟基(—OH)覆盖(见图 3)。

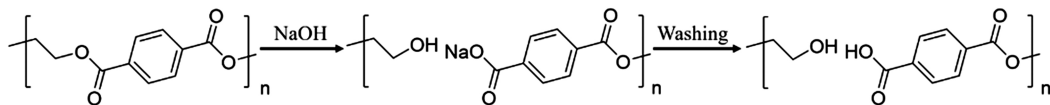


图 3 PET 刻蚀过程的结构变化

Figure 3 The structure change of PET membrane under the etching process

2 聚合物基纳米通道功能化方法

由于刻蚀的纳米通道表面的单一性和局限性,使得它们缺乏广泛的功能性及应用价值。因此,在聚合物基纳米通道内表面引入有机分子、聚合物、金等功能层,以实现纳米通道的多功能性^[22]。聚合物基纳米通道的功能化,是指利用物理、化学等方法 and 手段将纳米通道的表面进行功能化。功能化的基团或分子对聚合物基纳米通道的性能影响十分显著,具体体现在对离子传输、离子整流等性质的影响。通过功能化分子的静电作用、亲疏水作用、主客体作用、配位作用等,使纳米通道具有明显的离子、分子识别响应;离子、分子门控和离子、分子选择性运输等性能。目前,聚合物基纳米通道功能化方法主要通过采用溶液共价修饰法^[23]、静电自组装法^[24]、等离子接枝法^[25]、电化学聚合法^[26]和仿生贻贝等方式修饰功能性分子,使纳米通道表面实现功能化。

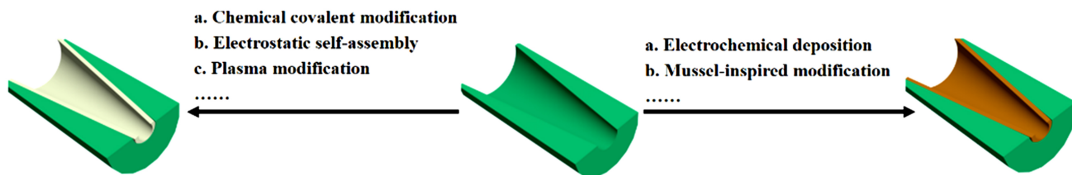


图 4 纳米通道功能化方法

Figure 4 The methods of nanochannel functionalization

2.1 共价修饰法

经过电化学刻蚀之后的纳米通道,由于刻蚀液将聚合物的共价键破坏,从而在纳米通道内部会出现大量的功能基团(以 PET 为例,表面含有大量的—COOH)。利用化学共价键修饰的方式主要有两个体系:一个是采用 EDC-NHSS(或 EDC-PFP)偶合反应,通过带有氨基的功能分子和孔道内部的羧基,在 EDC-NHSS 体系下,发生酰化反应。它可将功能分子修饰到纳米通道表面,使纳米通道具有广泛的响应、离子门控性能等^[27,28]。如图 5 所示,研究者们通过该方法,将众多类别的功能分子接枝到纳米通道内部,实现了纳米通道的 pH、光、离子、气体等智能响应与调节;另一个是通过点击化学反应,将可能发生点击反应的功能分子接枝到纳米孔内表面上。与上述方法相比,此法需要在纳米通道内部引入可以发生点击反应的功能基团,增加了功能化的步骤,所以,该方法在纳米通道功能化修饰方面应用不广泛。李海兵团队^[29]把上述两种方法连用,先利用 EDC/NHSS 体系,在纳米通道内引入炔基(丙炔胺),再通过半胱氨酸上的巯基与炔基在紫外光照(365nm)下发生点击反应,将功能分子修饰在纳米通道上,实现了纳米通道修饰手段的拓展。

2.2 静电自组装法

静电自组装法是一种利用静电的同种电荷相互排斥、异种电荷相互吸引的原理,将带有可电离基团的聚合物层层自组装在纳米通道内部,使通道实现聚合物的功能化修饰的方法。Azzaroni 等^[30]利用静

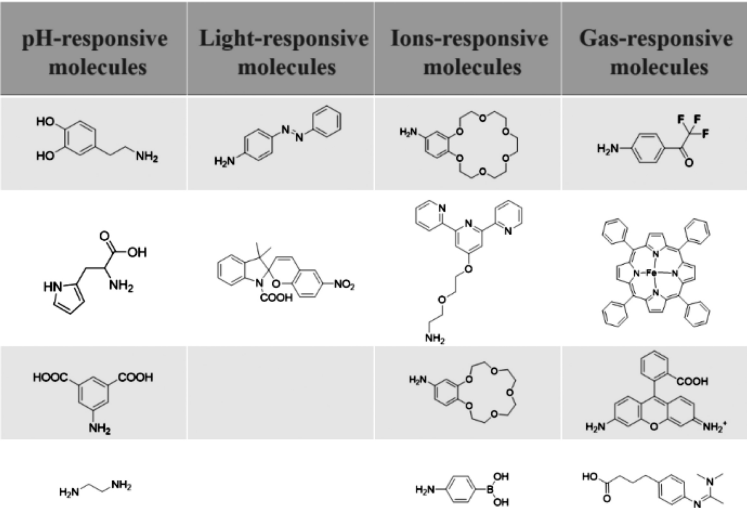


图 5 通过共价修饰法在纳米通道接枝的多种响应分子

Figure 5 The grafting of multi-responsive molecules in nanochannels through chemicalcovalent modification

电自组装方法,将可质子化的聚丙烯胺引入纳米通道内部,使纳米通道具有大量的氨基,从而更加容易地和磷酸根结合,呈现出灵敏的磷酸盐识别性能(见图 6a)。在该方法的基础上,该团队利用改变电解质溶液的 pH,调节纳米通道表面电荷的正负,实现整流现象的反转可调性(见图 6b^[31])。Ali 等^[32]利用聚丙烯酰胺的大量氨基和孔道内的羧基静电相互作用,将聚丙烯酰胺自组装在孔道内,再利用聚苯乙烯磺酸钠盐的负电性,与氨基发生静电作用,最终实现聚合物电解质的层层自组装(见图 6c)。肖凯等^[33]通过静电作用在纳米通道内修饰了一层溶剂绿 7 分子(C₁₆H₇Na₃O₁₀S₃),使孔道表现出 pH 和光双响应的离子调控输运的性质(见图 6d)。

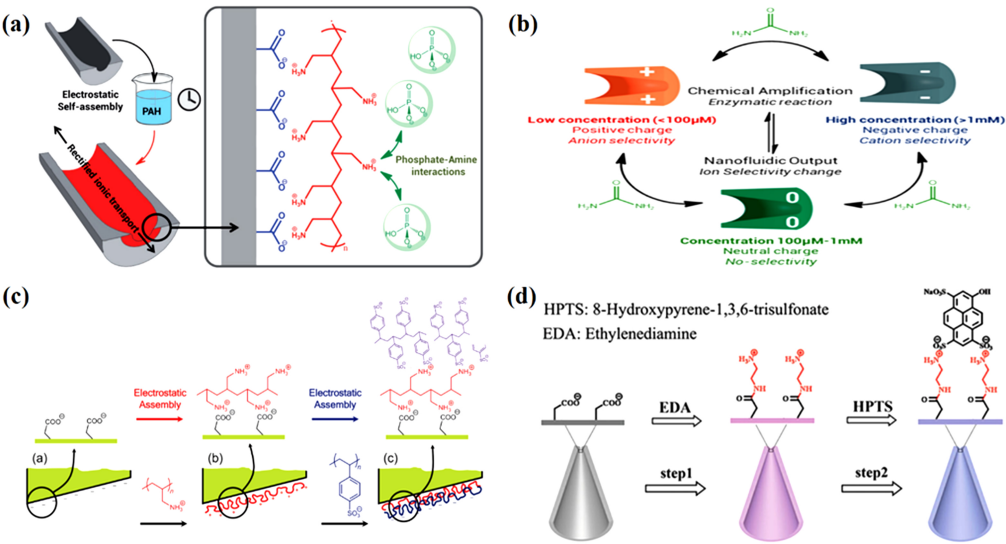


图 6 静电自组合法^[30~33]

Figure 6 The method of electrostatic self-assembly^[30~33]

2.3 等离子接枝法

利用等离子体的方法,可以使聚合物单体在等离子体作用下,产生自由基进行聚合,使聚合物接枝在纳米通道内部。该方法可以简单、快捷地将聚合物修饰到纳米通道内,使固态纳米孔功能化。田野等^[34]利用

等离子接枝的方法,将聚乙烯基吡啶和聚丙烯酸分别修饰在纳米通道的小孔端。由于这两种聚合物均具有大量 pH 响应的基团,能实现酸驱动控制小孔端聚合物的伸展和收缩,通过孔径的变化来调控孔道开关,实现了固态纳米通道的仿生离子泵现象。

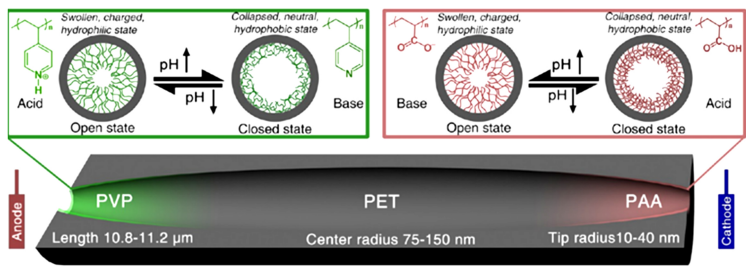


图 7 等离子接枝法^[34]

Figure 7 The method of plasma-grafting^[34]

2.4 电化学聚合

利用电化学沉积的方法,可以将导电聚合物沉积在纳米通道的内部和基底表面。通过导电聚合物的氧化态和还原态的转换,进行离子运输的调控。该方法需要纳米通道具有导电性质,故利用该方法进行纳米通道的功能化,其前提是基底导电。同时,需要确保导电层与通道紧密结合,防止其脱落,影响电化学沉积和后续的调控性能。Azzaroni 等^[35]在 PC 膜上喷一层金颗粒,使 PC 膜由不导电变成导电基材;运用原位电化学沉积的方式,使导电高分子聚苯胺生长在 PC 膜上。利用充放电,可以改变膜上聚苯胺的状态,从而达到离子运输、调节的目的。另外,Pérez-Mitta 等^[36]利用电化学聚合的方法,将苯硼酸改性的苯胺单体聚合在导电基底膜上,通过改变电解质溶液的 pH 来调节孔道内部的电荷性能,影响离子运输性质。

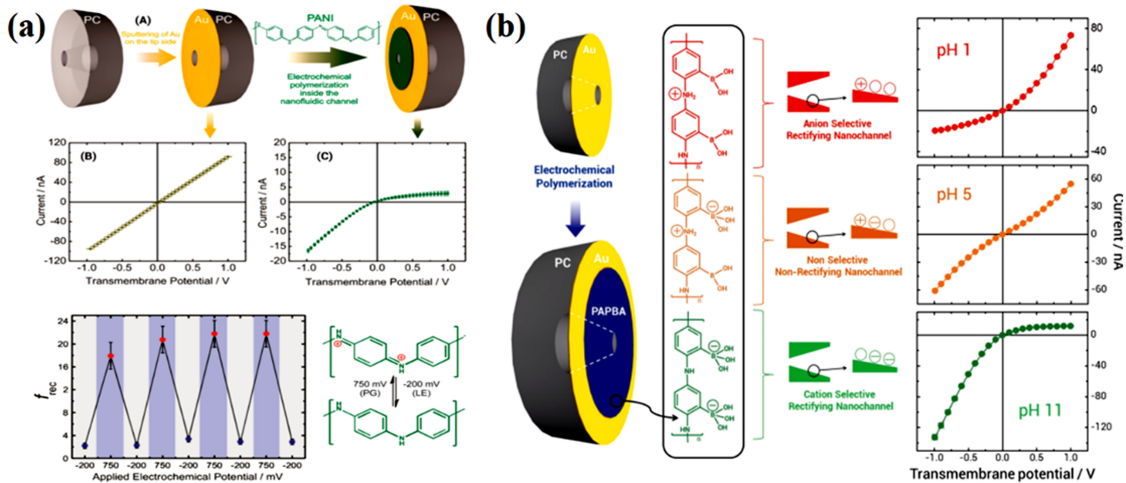


图 8 电化学聚合^[35,36]

Figure 8 The method of electrochemical polymerization^[35,36]

2.5 仿生贻贝修饰法

多巴胺是生物贻贝分泌的天然粘合剂,利用它能在任意基底上的自聚合现象。多巴胺已经广泛应用于材料表面改性、修饰、膜处理等领域。Azzaroni 等^[37]利用多巴胺的自聚合现象,将其修饰到非对称的纳米通道内,通过调节 pH,使纳米通道内的聚多巴胺带有不同的电荷。当溶液 pH 为 3 时,聚多巴胺层表现出正电荷,纳米通道的 $I-V$ 曲线呈现出正整流;当 pH 为 11 时,功能层带负电, $I-V$ 曲线呈现出负整流,实现纳米通道对离子的运输性质的调节。同时,聚多巴胺又是天然的粘合剂,它可以作为功能层,通

过 Michael 加成反应,对纳米通道进行二次功能化,扩展了纳米通道的应用范围。

3 聚合物基纳米通道的应用

3.1 仿生气体响应纳米通道

生命体中存在众多气体识别通道,使生命体对环境中的气体具有很高的识别、响应性能,影响其对周围环境的判断、觅食行为的导航、神经信号的传递等行为。例如,蚊子其嗅感觉神经元(OSNs)可以通过二氧化碳定位和导航它们的宿主^[38]。老鼠也可以通过类似的行为,去判断周围环境的状况及食物。另外,一氧化氮是一种高活性的自由基,在信号传递和生理过程中起着重要的调节作用。像这些功能和行为,在生命体中还有许多,我们如何利用生命体完美结构和性能作为模仿原型,仿生出超痕量识别、高选择性的气体传感通道,将其应用在气体传感、识别和响应性等应用领域。2019 年,李海兵等^[39]基于一种螺旋环开-闭策略(见图 9a),构筑了具有高选择性和循环性的 NO 响应的纳米通道。高龙成等^[40]利用铁卟啉对一氧化氮的响应识别性能,将其修饰在纳米通道内,实现了仿生 NO/光调节纳米通道的离子输运性能(见图 9b)。尚筱萌等^[38]将 CO₂ 响应分子 APTE 修饰在纳米通道上,模仿 OSNs 性能,实现了纳米通道对 CO₂ 的灵敏识别(见图 9c)。翟锦等^[41]也将 CO₂ 响应分子修饰在纳米通道上,实现了通道对 CO₂ 的响应(见图 9d)。2019 年,李海兵等^[42]还报道了一种基于硫化氢识别的纳米通道(见图 9e)。

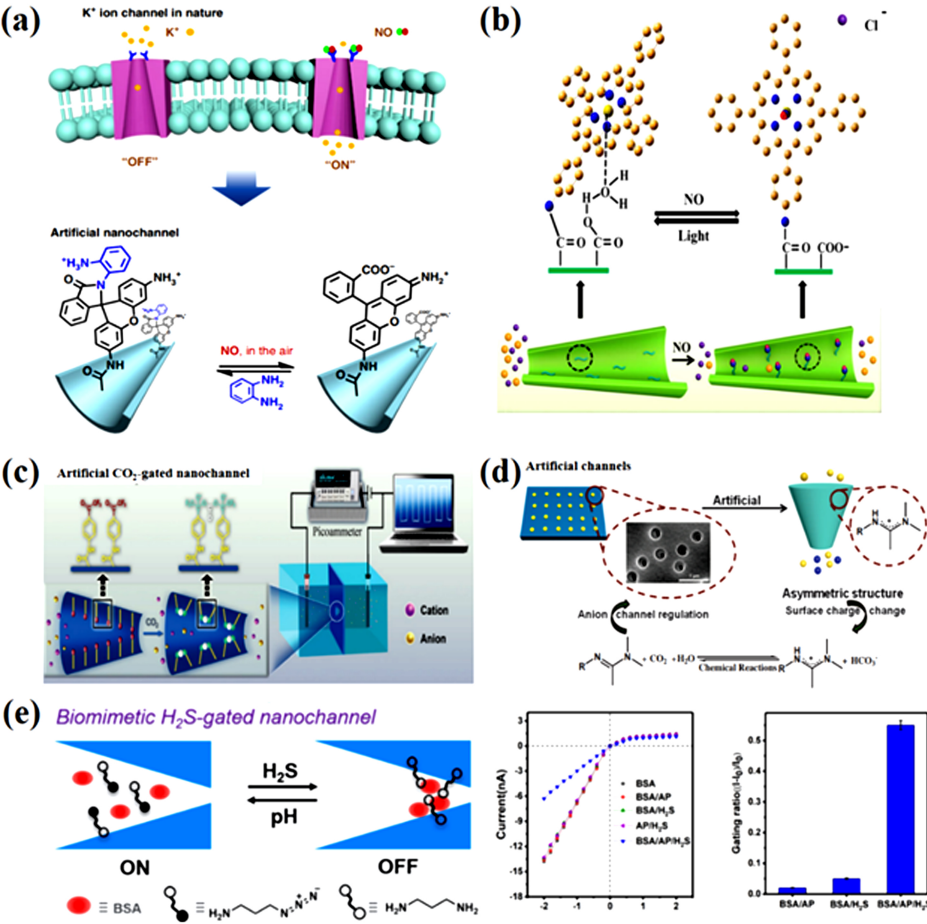


图 9 仿生气体响应纳米通道^[38~42]

Figure 9 The biomimetic gas-responsive nanochannels^[38~42]

3.2 离子响应纳米通道

生命体中存在许多重要的离子,它们往往对正常的身体机能产生影响^[43,44]。例如,钠离子和钾离子是神经系统电信号的基础^[45],锌离子和钙离子能对人体生理功能进行调节。为模仿生命体的各种离子识别和运输等性能,研究者们进行了一系列的基础科学研究。牛博等^[46]利用 EDC/NHSS 偶联反应,将多巴胺引入到漏斗型纳米通道内。由于 Fe^{3+} 可以与修饰在多巴胺上的羟基进行配位,从而得到了一个具有高灵敏识别 Fe^{3+} 的纳米通道(见图 10a)。通过调节 pH 和铁离子浓度,研究离子对纳米通道运输行为的影响。钱永超等^[47]利用共价修饰法将功能分子 4-氨基-苯并-18-冠-6-醚引入到漏斗型和锥型纳米通道内,利用 18-冠-6-醚的大环与尺寸匹配的 Pb^{2+} 发生主客体包合作用,研究了铅离子和冠醚的识别响应性能;同时,利用 EDTA 与铅离子的螯合作用强于前者的主客体作用,使纳米通道内响应的铅离子可以被 EDTA 俘获,实现了纳米通道响应的可逆性质(见图 10b)。他们还通过绝对极差的分析,验证了漏斗型纳米通道的稳定性优于锥型纳米通道的稳定性。翟锦团队^[48]将钙绿素引入到纳米通道中,实现了其对三价钙离子的识别和响应性质(见图 10c)。李海兵等^[49]将柱芳烃引入到纳米通道内,利用汞离子可以与柱芳烃发生主客体作用,实现了纳米通道对汞离子的识别和检测性能(见图 10d)。Ali 等^[50]通过修饰三联吡啶,实现了三价铁离子的响应;响应后的纳米通道又可以和乳铁蛋白作用,实现了纳米通道的二次功能化。

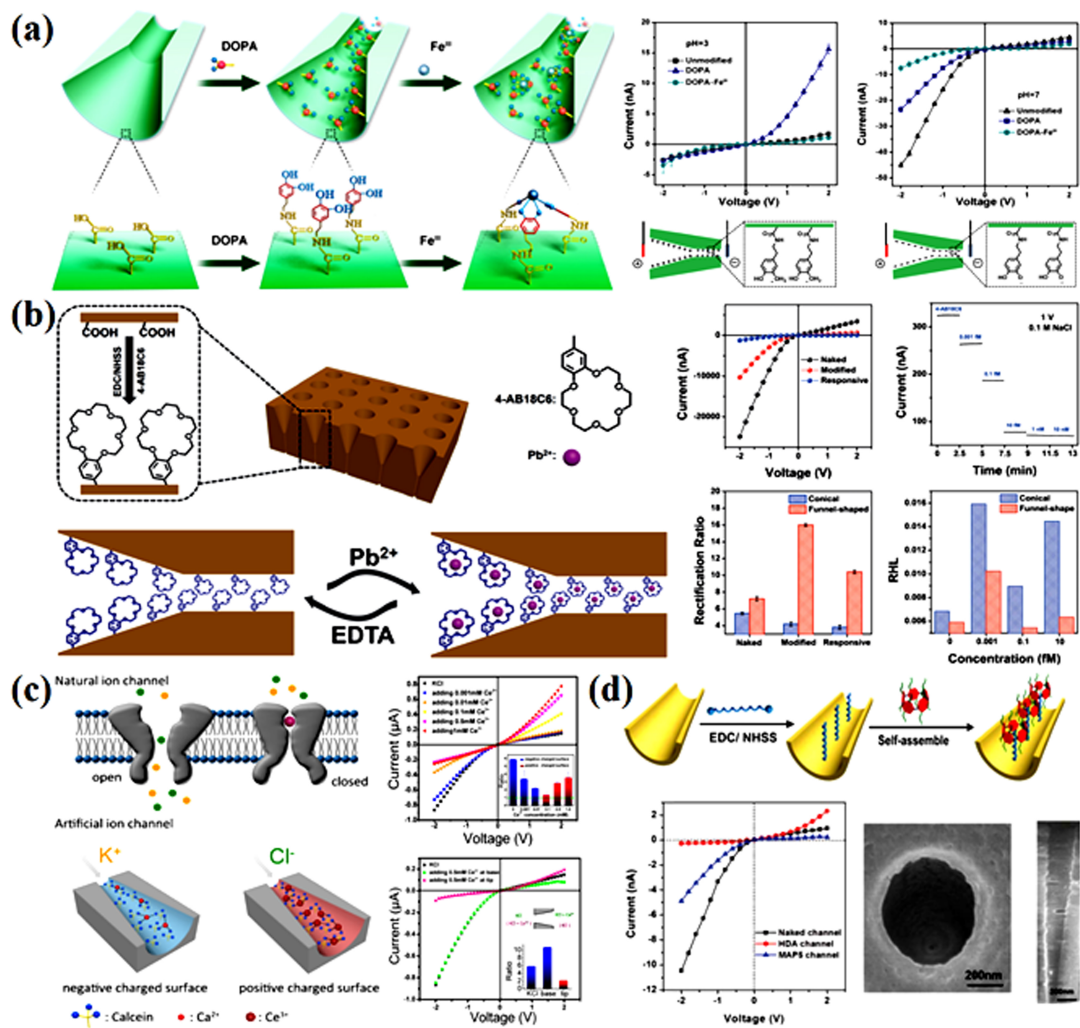


图 10 阳离子响应的纳米通道^[46~49]

Figure 10 The cationic-responsive nanochannels^[46~49]

阴离子在生命体中,也起着至关重要的作用。例如,氟离子是人体必需的微量元素之一,氟化物水平的不平衡会严重影响生物体的正常功能。利用纳米通道仿生研究阴离子的响应、识别等性能,受到科学家的广泛关注。刘倩等^[50]将对氨基苯硼酸引入到纳米通道内部,实现了功能化纳米通道对氟离子的专一识别性能(见图 11a)。李海兵等^[51]利用两步修饰的方法,先将带有叠氮基团的功能分子引入到纳米通道内,再利用点击反应,将功能分子杯芳烃引入到纳米通道上,实现了纳米通道对氟离子的可逆识别性能(见图 11b)。刘倩等^[52]通过二次修饰功能分子,在纳米通道内引入可以和氯离子相互配合的功能基团,研究氯离子的识别、响应性能。同时,通过施加跨膜电压,发现在电压作用下,可以实现氯离子可逆地从配合体上脱离,从而成功制备了氯离子的特异性识别和电压驱动可逆性的纳米通道(见图 11c)。Ali 等^[53]通过把 $\text{NH}_2\text{-DPA}$ 修饰在纳米通道内,利用功能化纳米通道对锌离子的配合,实现了纳米通道对焦磷酸根的特异性识别和响应特性(见图 11d)。钱永超等^[54]利用纳米限域内的重氮化和光解反应,通过功能化纳米通道将亚硝酸根无害转化成氮气。通过在纳米通道内部修饰上对苯二胺,利用苯环对位上的氨基与亚硝酸根在酸性条件下发生作用,生成重氮分子,并研究其对离子运输的影响;再利用重氮分子在紫外光作用下的光解作用,成功地将亚硝酸根转化成氮气(见图 11e)。谢柑华等^[55]通过在纳米通道内修饰上功能分子,利用浸润性调节纳米通道的“开-关”,研究了碳酸根的特异性识别和响应,探索了浸润性对纳米通道离子输运行为的研究(见图 11f)。

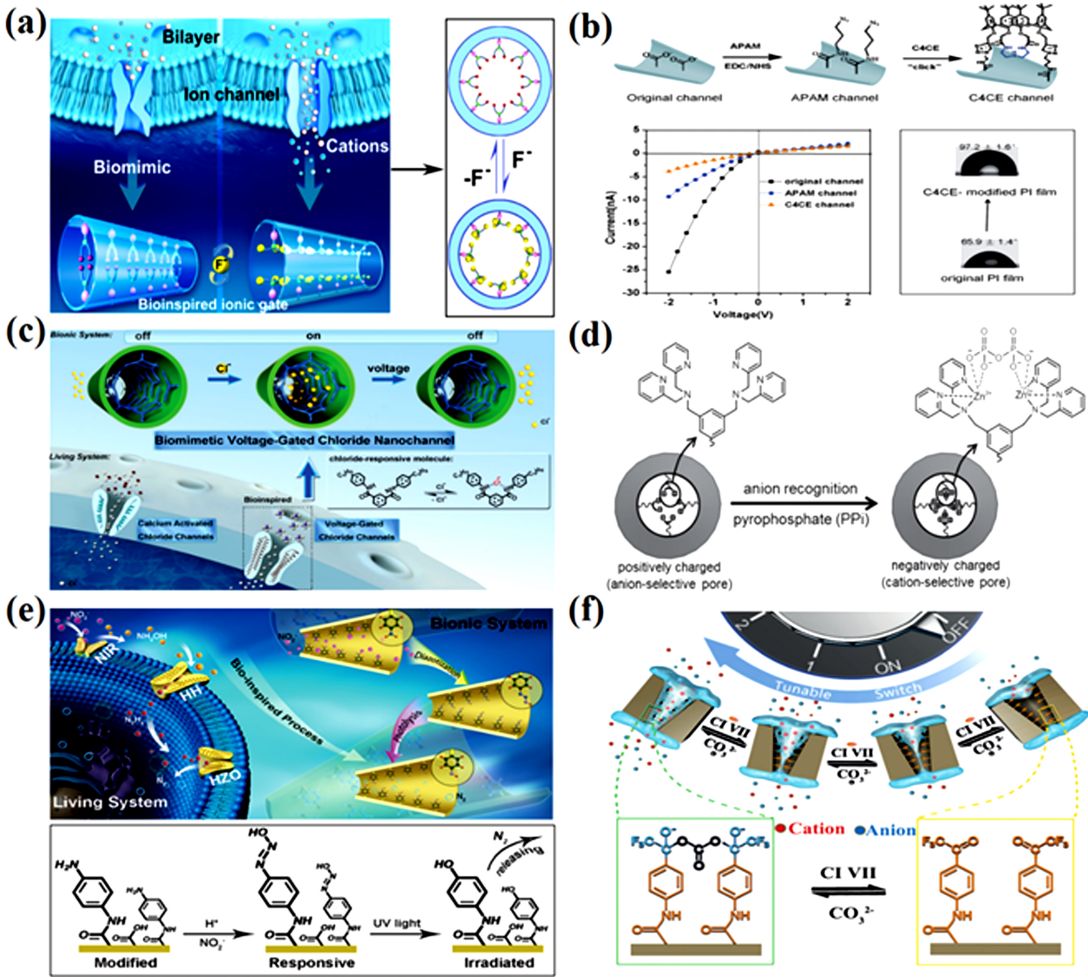


图 11 阴离子响应的纳米通道^[50~55]

Figure 11 The anionic-responsive nanochannels^[50~55]

3.3 其它响应性纳米通道

除了上述仿生离子、分子响应之外,还有关于许多仿生纳米通道功能化研究的报道。江雷团队闻利平研究组相继开发并进行了光响应^[56~59]、电压响应^[60,61]、热响应^[62]、pH-光双响应^[63]、光-电响应^[64,65]、ATP 运输^[66]以及特殊离子/分子响应^[67~70]等基础问题的研究。这些工作为仿生纳米通道领域的研究开辟了一系列构筑方法、研究手段和表征方法,并丰富了纳米通道在多领域的智能响应及多功能应用。

4 结论和展望

本文主要从聚合物基纳米通道的构筑、功能化及应用研究出发,总结了近年来该领域的研究进展。利用径迹刻蚀技术,可以制备各种形状的聚合物基纳米通道;控制刻蚀条件和方法,可以实现纳米通道的对称/非对称刻蚀。经过不断努力,使用径迹刻蚀技术已开发出多种形状的纳米通道。同时,纳米通道的功能化方法,也是受科学家们关注的热点。目前,科学家们通过溶液共价修饰法、静电自组装法、等离子接枝法、电化学聚合法和仿生贻贝等方法,将纳米通道功能化修饰,不断丰富纳米通道的多功能的性质和广泛的应用。同时,仿生纳米通道已经被应用在其它学科的研究领域。例如,能源转化、物质传递、智能响应、痕量检测等。

尽管聚合物基纳米通道的研究已经取得许多发展,但是仍然存在一些问题。纳米通道是一个纳米限域的空间。在限域空间内,研究原位的变化仍然存在技术难题。例如:纳米限域里的电荷分布与电荷密度问题、纳米通道修饰程度问题以及新型响应机理问题等。另外,纳米通道的多功能应用、器件化和集成化仍然任重道远。

参考文献:

[1] Dekker C. Nat Nanotechnol, 2007, 2: 209.
[2] He Z, Zhou J, Lu X, Corry B. ACS Nano, 2013, 7: 10148.
[3] Mistlberger G, Xie X J, Pawlak M, Crespo G A, Bakker E. Anal Chem, 2013, 85: 2983.
[4] Tian Y, Hou X, Wen L P, Guo W, Song Y L, Sun H Z, Wang Y G, Jiang L, Zhu D B. Chem Commun, 2010, 46: 1682.
[5] Unkles S E, Rouch D A, Wang Y, Siddiqi M Y, Glass A D M, Kinghorn J R. Proc Natl Acad Sci, 2004, 101: 17549.
[6] Sun Z, Zhang F, Zhang X, Tian D, Jiang L, Li H. Chem Commun, 2015, 51: 4823.
[7] Xie G H, Tian W, Wen L P, Xiao K, Zhang Z, Liu Q, Hou G L, Li P, Tian Y, Jiang L. Chem Commun, 2015, 51:3135.
[8] Zhang Z, Kong X Y, Xiao K, Liu Q, Xie G H, Li P, Ma J, Tian Y, Wen L, Jiang L. J Am Chem Soc, 2015, 137: 14765.
[9] Wen L P, Jiang L. Nat Sci Rev, 2014, 1: 144.
[10] Zhang H, Hou X, Yang Z, Yan D, Li L, Tian Y, Wang H, Jiang L. Small, 2015, 11: 786.
[11] Zhang H, Hou X, Hou J, Zeng L, Tian Y, Li L, Jiang L. Adv Funct Mater, 2015, 25: 1102.
[12] Zhang Z, Wen L, Jiang L. Chem Soc Rev, 2018, 47: 322.
[13] Xiao K, Zhou Y H, Kong X Y, Xie G H, Li P, Zhang Z, Wen L P, Jiang L. Acs Nano, 2016, 10: 9703.
[14] Xiao K, Lu C, Xie G, Li P, Kong X Y, Wen L, Lei J. Nanoscale, 2018, 10: 6850.
[15] Zhang H, Hou X, Hou J, Zeng L, Tian Y, Li L, Jiang L. Adv Funct Mater, 2015, 25: 1102.
[16] Hou X. Adv Mater, 2016, 28: 7049.
[17] Lin C Y, Combs C, Su Y S, Yeh L H, Siwy Z S. J Am Chem Soc, 2019, 141: 3691.
[18] Zhao C, Lu J, Hou J, Li X, Wang J, Jiang L, Wang H, Zhang H. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1806416.
[19] Xiao K, Chen L, Zhang Z, Xie G H, Li P, Kong X Y, Wen L P, Jiang L. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 8168.
[20] Xiao K, Li P, Xie G H, Zhang Z, Wen L P, Jiang L. RSC Adv, 2016, 6: 55064.
[21] Xiao K, Xie G H, Zhang Z, Kong X Y, Liu Q, Li P, Wen L P, Jiang L. Adv Mater, 2016, 28: 3345.
[22] Zhang F, Sun Y, Tian D, Li H. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 7186.
[23] Sun Y, Zhang F, Quan J, Zhu F, Hong W, Ma J, Pang H, Sun Y, Tian D, Li H. Nat Commun, 2018, 9: 2617.
[24] Yameen B, Ali M, Neumann R, Ensinger W, Knoll W, Azzaroni O. J Am Chem Soc, 2009, 131: 2070.
[25] Zhang Z, Li P, Kong X Y, Xie G, Qian Y, Wang Z, Tian Y, Wen L, Jiang L. J Am Chem Soc, 2018, 140: 1083.
[26] Pérez-Mitta G, Marmisollé W A, Trautmann C, Toimil-Molares M E, Azzaroni O. Adv Mater, 2017, 29: 1700972.

- [27] Wang J, Fang R, Hou J, Zhang H, Tian Y, Wang H, Jiang L. *ACS Nano*, 2017, 11: 3022.
- [28] Gao L J, Li P, Zhang Y Q, Xiao K, Ma J, Xie G H, Hou G L, Zhang Z, Wen L P, Jiang L. *Small*, 2015, 11: 543.
- [29] Sun Z, Han C, Song M, Wen L, Tian D, Li H, Jiang L. *Adv Mater*, 2014, 26: 455~460.
- [30] Pérez-Mitta G, Marmisollé W A, Albesa A G, Toimil-Molares M E, Trautmann C, Azzaroni O. *Small*, 2018, 14: 1702131.
- [31] Pérez-Mitta G, Peinetti A S, Cortez M L, Toimil-Molares M E, Trautmann C, Azzaroni O. *Nano Lett*, 2018, 18: 3303.
- [32] Ali M, Yameen B, Cervera J, Rami' rez P, Neumann R, Ensinger W, Knoll W, Azzaroni O. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 83388.
- [33] Xiao K, Xie G, Li P, Liu Q, Hou G, Zhang Z, Ma J, Tian Y, Wen L, Jiang L. *Adv Mater*, 2014, 26: 6560.
- [34] Zhang H, Hou X, Zeng L, Yang F, Li L, Yan D, Tian Y, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16102.
- [35] Pérez-Mitta G, Marmisolle W A, Trautmann C, Toimil-Molares M, Azzaroni O. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15382.
- [36] Pérez-Mitta G, Marmisolle W A, Burr L, Toimil-Molares M E, Trautmann C, Azzaroni O. *Small*, 2018, 14: 1703144.
- [37] Pérez-Mitta G, Tuninetti J S, Knoll W, Trautmann C, Toimil-Molares M E, Azzaroni O. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6011.
- [38] Shang X, Xie G, Kong X Y, Zhang Z, Zhang Y, Tian W, Wen L, Jiang L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603884.
- [39] Sun Y, Chen S, Chen X, Xu Y, Zhang S, Ouyang Q, Yang G, Li H. *Nat Commun*, 2019, 10: 1323.
- [40] Li R, Sui X, Li C, Jiang J, Zhai J, Gao L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 3241.
- [41] Xu Y, Zhang M, Tian T, Shang Y, Meng Z, Jian J, Zhai J, Wang Y. *NPG Asia Mater*, 2015, 7: e215.
- [42] Zhang R, Chen X, Sun Z, Chen S, Gao J, Sun Y, Li H. *Anal Chem*, 2019, 91: 6149.
- [43] Gadsby D C. *Nature*, 2004, 427: 795.
- [44] He Z, Zhou J, Lu X, Corry B. *ACS Nano*, 2013, 7: 10148.
- [45] Liu Q, Xiao K, Wen L, Lu H, Liu Y, Kong X Y, Xie G, Zhang Z, Bo Z, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11976.
- [46] Niu B, Xiao K, Huang X, Zhang Z, Kong X Y, Wang Z, Wen L, Jiang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 22632.
- [47] Qian Y, Zhang Z, Tian W, Wen L, Jiang L. *Faraday Discuss*, 2018, 210: 101.
- [48] Wang X, Chen Y, Meng Z, Zhang Q, Zhai J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 24863.
- [49] Zhang F, Ma J, Sun Y, Boussouar I, Tian D, Li H, Jiang L. *Chem Sci*, 2016, 7: 3227.
- [50] Liu Q, Xiao K, Wen L, Dong Y, Xie G, Zhang Z, Bo Z, Jiang L. *ACS Nano*, 2014, 201: 12292.
- [51] Nie G, Sun Y, Zhang F, Song M, Tian D, Jiang L, Li H. *Chem Sci*, 2015, 6: 5865.
- [52] Liu Q, Wen L, Xiao K, Lu H, Zhang Z, Xie G, Kong X Y, Bo Z, Jiang L. *Adv Mater*, 2016, 28: 3181.
- [53] Ali M, Ahmed I, Ramirez P, Nasir S, Niemeyer C M, Mafe S, Ensinger W. *Small*, 2016, 15: 2014.
- [54] Qian Y, Zhang Z, Kong X Y, Tian W, Wen L, Jiang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 30852.
- [55] Xie G, Xiao K, Zhang Z, Kong X Y, Liu Q, Li P, Wen L, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13664.
- [56] Li P, Xie G H, Kong X Y, Zhang Z, Xiao K, Wen L P, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15637.
- [57] Meng Z, Bao H, Wang J, Jiang C, Zhang M, Zhai J, Jiang L. *Adv Mater*, 2014, 26: 2329.
- [58] Wen L P, Hou X, Tian Y, Zhai J, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2636.
- [59] Wen L P, Tian Y, Guo Y L, Ma J, Liu W D, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 2887.
- [60] Pérez-Mitta G, Marmisollé W A, Trautmann C, Toimil-Molares M E, Azzaroni O. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700972.
- [61] Wu K, Xiao K, Chen L, Zhou R, Niu B, Zhang Y, Wen L. *Langmuir*, 2017, 33: 8463.
- [62] Zhang Z, Xie G H, Xiao K, Kong X Y, Li P, Tian Y, Wen L P, Jiang L. *Adv Mater*, 2016, 28: 9613.
- [63] Xie G, Li P, Zhao Z, Kong X Y, Zhang Z, Xiao K, Wang H, Wen L, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16708.
- [64] Xie G, Li P, Zhao Z, Zhu Z, Kong X Y, Zhang Z, Xiao K, Wen L, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4552.
- [65] Lin C-Y, Combs C, Su Y-S, Yeh L-H, Siwy Z S. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 83691.
- [66] Li P, Xie G, Liu P, Kong X Y, Song Y, Wen L, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 16048.
- [67] Wu K, Kong X Y, Xiao K, Wei Y, Zhu C, Zhou R, Si M, Wang J, Zhang Y, Wen L. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807953.
- [68] Xiao K, Wu K, Chen L, Kong X Y, Zhang Y, Wen L, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 151.
- [69] Shang Y L, Zhang Y Q, Li P, Lai J, Kong X Y, Liu W D, Xiao K, Xie G H, Tian Y, Wen L P, Jiang L. *Chem Commun*, 2015, 51: 5979.
- [70] Pérez-Mitta G, Toimil-Molares M E, Trautmann C, Marmisollé W A, Azzaroni O. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901483.

The Polymer-based Nanochannels: Construction, Functionalization and Application

QIAN Yong-chao^{1,2}, TIAN Wei^{1*}, WEN Li-ping²

(1. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Nanochannels play an important role in the living life. Learning from Nature, biomimetic properties of polymer-based nanochannels, such as ions/molecules transportation, recognition, response and gating, has attracted extensive attention. At present, the track etching technology is the most commonly used method to construct polymer-based nanochannels. After the etching, the surface of solid-state nanochannels was endowed with an accumulated number of functionalized groups. Moreover, the modification method of nanochannels has been extensively considered and investigated. In this review, the preparation and process of nanochannel are summarized, which is focused on etching polymer and constructing nanochannel. At the same time, the functionalization technique for nanochannel are also summarized. Finally, this review also point out the bionic nanochannels' applications and prospects. Meanwhile, the existing challenges in this filed are introduced.

Key words: Polymer-based nanochannels; Track etching technique; Functionalization; Modification