

文章编号: 1005-0523(2020)01-0094-07

纳米受限水通道的设计与应用

钱雨辰, 曹达敏, 何法江

(上海工程技术大学航空运输学院, 上海 201620)

摘要:水是地球上所有生物不可或缺的资源,在人类发展的进程中发挥着至关重要的作用。纳米受限水通道的构型与设计是对纳米受限水进行分子动力学研究的最关键步骤之一,受限水在微观通道内的流动行为经常呈现出与传统宏观流体理论截然不同的形式。本文重点围绕以碳基材料为主体的纳米受限水通道的构型与设计,结合近期国内外在相关领域取得的重要研究成果进行系统性综述,主要介绍了纳米受限水在海水淡化、医学和能源等领域的应用,并对未来纳米受限水的发展方向进行了展望。

关键词: 纳米受限水;受限空间;分子动力学模拟;物质运输

中图分类号: O641

文献标志码: A

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2020.01.013

水是生命之源,在漫长的生物进化与社会发展中,水不仅仅作为一种维持生命活动周期的必要资源,其独特的性质使它在不同环境中发挥着特殊的、其它物质不可代替的作用。水是一种相对简单的物质,由一个氧原子和两个氢原子组成。它是一种高度关联的高密度流体,具有长程的相互作用。关于水的反常性质以及水在物理、化学和生物学等领域的作用和机理,人们的认识还存在着巨大的空白,水科学的研究正成为世界科研领域的焦点。在自然界中,水分子多以体相水(bulk water)的形式存在。但是在科学研究中,水多以受限水(confined water)的形式存在。受限水是指水被固体壁面限制在狭小的空间中(纳米管、纳米狭缝和纳米孔等),在如此小的空间内,水分子的自由运动受到很大限制。与常见的体相水相比,受限水具有独特的结构和力学性质。

1 纳米受限水通道的结构

纳米受限水通道是承载水分子流动的主要载体,其尺寸通常仅为几纳米,即几个水分子层的厚度,水分子在其中运动会受到来自一个或多个维度的约束。在狭小的纳米受限通道中,分子间发生碰撞的概率会更大,表现出许多非同寻常的现象。与宏观尺度的材料不同的是,纳米受限通道对水分子的主要影响是通过巨大的面积体积比和孔道内表面性质来实现的^[1]。水分子受到受限空间界面效应和分子间力作用的影响,靠近接触面的水分子的氢键结构会发生相应变化,同时受限空间的尺寸和外部环境也会影响水分子的氢键结构和数量,从而进一步影响受限水分子的动力学和热力学性质。目前纳米受限水管道的结构设计正在成为世界的研究热点之一。

1.1 碳纳米管通道

1991年,日本物理学家 Iijima^[2]发现了一种新型的碳结构—碳纳米管,碳纳米管径通常在 0.6~6 nm,长度一般为几十纳米到几微米。目前,实验中观测到的管径最小的碳纳米管仅为 0.3 nm,最长则可达到 2 m^[3],

收稿日期: 2019-07-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81800096)

作者简介: 钱雨辰(1994—),男,硕士研究生,研究方向为分子动力学模拟。

通讯作者: 曹达敏(1983—),男,讲师,硕士,研究方向为分子动力学模拟、计算流体力学。

极高的长径比使碳纳米管成为了一种优秀的一维材料。碳纳米管具有结构均匀性、简单性和材料稳定性,同时也具有与生物通道相似的运输性质,因此碳纳米管成为观测受限水分子结构、研究受限水的分子动力学特性的理想材料^[4]。

2001年, Hummer 等^[5]运用分子动力学模拟的方法,对受限在(6,6)型碳纳米管中的水分子运输性质进行了模拟,发现水分子可以在碳纳米管内以脉冲的形式运输,并且水分子能够自发地进入疏水性的碳纳米管中,在管中线附近形成一条由氢键相连的一维有序分子链结构,管内水分子的扩散系数远大于普通的体相水,如图 1 所示。此模型具有里程碑意义,开辟了水分子在碳纳米管中运输的先河,掀起了纳米受限水研究的热潮。

受限水分子在碳纳米管中的结构,一直是分子动力学领域研究的焦点。Raju 等^[6]观测到冰在($n,0$)型碳纳米管中的相变,发现碳纳米管的管径对管内有序冰的相变会产生很大影响。在温度为 210 K 时,随着碳纳米管手性的减小,冰链会依次呈现出六边形、五边形、正方形和三角形的结构。研究表明, ($n,0$)型碳纳米管可以卷起二维单层方形冰,通过消除二维方形冰与石墨烯之间的真空间隙,使水分子的堆积更加致密。这一模型对研究碳纳米管的储冰性能以及冰在碳纳米管中的融化机理提供了参考,为进一步探索水分子的特性奠定了基础,如图 2 所示。

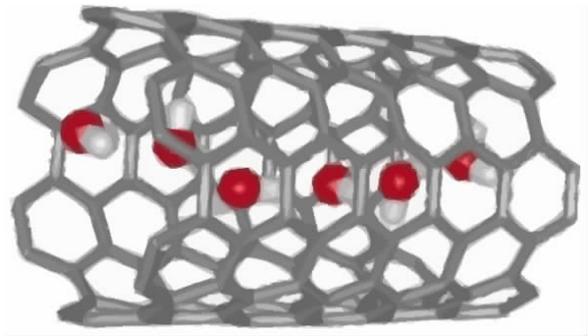


图 1 水在碳纳米管内的一维有序分子链结构^[5]
Fig.1 One-dimensional ordered molecular chain structure of water in carbon nanotubes^[5]

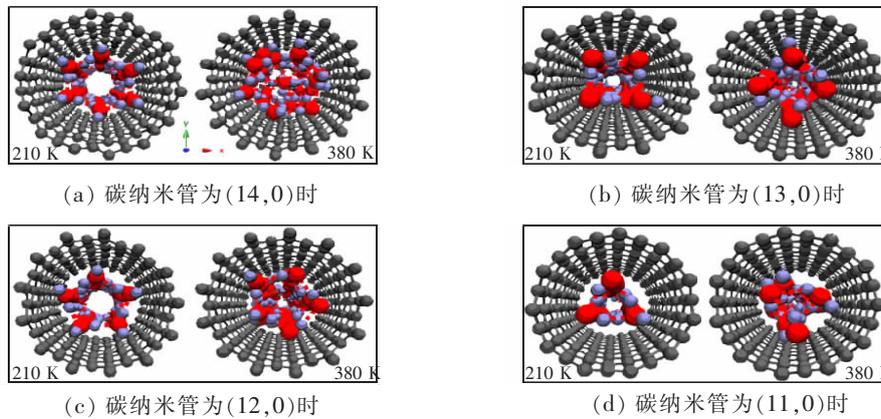
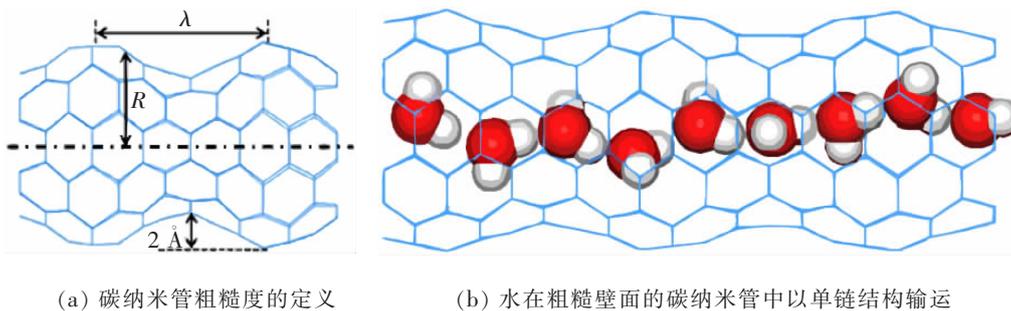


图 2 冰在碳纳米管中的融化过程^[6]
Fig.2 Melting process of ice in carbon nanotubes^[6]

含粗糙度的碳纳米管是纳米受限水通道设计的一个重大创新。Cao 等^[7]构建了一种壁面粗糙的碳纳米管模型,研究了水分子在不同粗糙程度的碳纳米管中运输的扩散机理。研究表明,水分子的扩散机理与碳纳米管的壁面粗糙度有很大关系。水分子在光滑壁面的碳纳米管中的扩散遵循弹道模式。当在光滑壁面的碳纳米管模型中引入微粗糙度时,扩散模式过渡到菲克扩散。当壁面粗糙度较大时,可以观察到水分子的扩散遵循单队列扩散模式。但在管径较大的碳纳米管中,即使改变了碳纳米管的壁面粗糙度,也没有观测到扩散模式转变,所有模型均遵循菲克扩散模式,如图 3 所示。这项研究为纳米孔介质中可控扩散的材料设计提供了理论依据,具有很强的指导意义。

1.2 石墨烯狭缝通道

2004年,Novoselov 等^[8]制备出了世界上最薄的一维材料—石墨烯,它仅有一个原子层厚。作为一种新型的纳米材料,它具有广泛的应用背景,且拥有优越的机械性能、电学性能和导热性能。石墨烯狭缝是由多片单层



(a) 碳纳米管粗糙度的定义 (b) 水在粗糙壁面的碳纳米管中以单链结构运输

图3 壁面粗糙的碳纳米管^[7]

Fig.3 Rough-walled carbon nanotubes^[7]

石墨烯片堆叠而成,具有纳米尺度的层间距。水分子可以从中穿过,并且截留其它分子,如图4所示。

经典的石墨烯狭缝通道是由两片平行的石墨烯片堆叠而成,受限水分子从狭缝中通过。南怡伶等^[9]运用非平衡分子动力学方法,对不同间距纳米狭缝之间水的流动行为进行模拟,发现传统流体力学中的N-S方程仅对3 nm以上的孔道适用,狭缝尺寸的增加和压力的增加均会使得狭缝内受限水的流速加快,而造成表观黏度降低以及滑移长度增加。增加壁面亲水性只会减小滑移长度,对表观黏度并没有产生过多的影响。这一结构是石墨烯狭缝的经典模型,具有结构简单、适用性好和可转换性强等特点。

设计独特、新颖的石墨烯狭缝结构,是研究受限水分子结构和动力学性质的常用手段。Deshmukh等^[10]构建了一种“三明治”结构,将水分子受限在石墨烯片间的狭缝内,对石墨烯界面附近水分子的原子尺度特性和流动特性进行了模拟研究。研究表明,狭缝的宽度对水分子的取向排列、密度分布、扩散特征、氢键的性质和停留时间的分布都有着密不可分的影响,水分子的局部取向和氢键网络又会反过来影响石墨烯的弯曲和拉伸。当石墨烯狭缝宽度为8 Å时,只形成了一个水层,如图5(a)。当狭缝宽度为10 Å时,观察到了两个有序的水层,如图5(b)。当狭缝宽度增加到12 Å时,发现水层开始出现混乱,水分子的排列也变得无序,见图5(c)。此模型为研究石墨烯狭缝的储水能力,及实验探索石墨烯和其它疏水材料表面附近水的作用与结构奠定了基础。

近些年,羟基化的石墨烯狭缝通道开始逐渐走进了研究者的视野,成为未来石墨烯狭缝通道研究的趋势,如图6所示。赵梦尧等^[11]对孔宽在0.6~1.5 nm

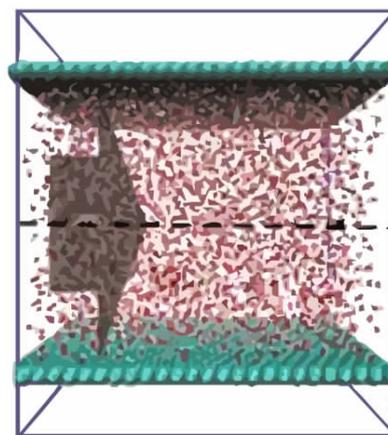
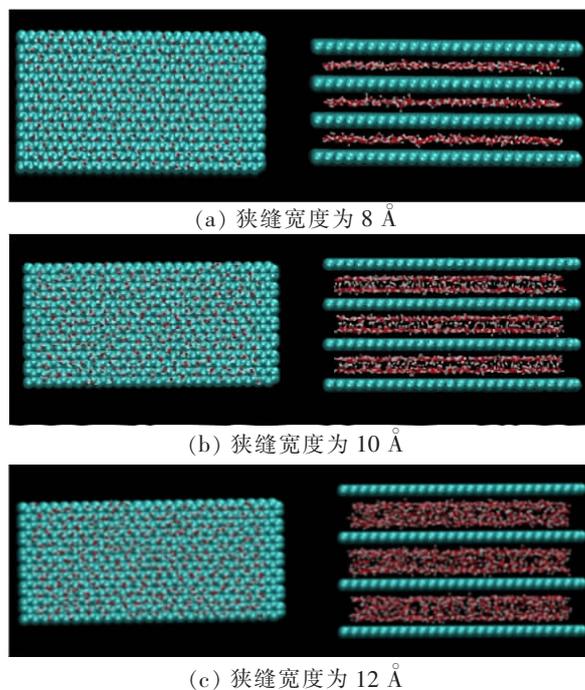


图4 石墨烯狭缝中水流动模型^[9]

Fig.4 Graphene slit water flow model^[9]



(a) 狭缝宽度为 8 Å

(b) 狭缝宽度为 10 Å

(c) 狭缝宽度为 12 Å

图5 水分子的排列分布与石墨烯狭缝宽度之间的关系^[10]

Fig.5 The relationship between the arrangement and distribution of water molecules and the width of graphene slits^[10]

范围内的羟基化石墨烯狭缝孔道中水分子结构性质及动力学行为进行了研究。在亲水性毛细管推动力的作用下,水分子能够自发渗入 0.6 nm 的羟基化石墨烯狭缝中,而对于同等宽度的原态石墨烯狭缝却不能自发渗入。并且由于受到羟基的亲水性及孔道内有效空间变化的影响,相比于同等宽度的原态石墨烯狭缝,羟基化石墨烯狭缝孔道中水分子的扩散能力要低 1~2 个数量级。这一

模型是具有开创性的,不同于其它模型直接将水分子嵌入到狭缝内的方法,模型充分考虑了外界体相水于狭缝内受限水的交互运动的影响,使狭缝内的水分子密度相比于实验环境下的差距缩小,模拟结果更加准确。

1.3 碳纳米管与石墨烯片组合通道

碳纳米管与石墨烯片组合通道通常是由碳纳米管在管外加上一片或者多片石墨烯片组合而成。这种结构最早出现是在 2007 年,Gong 等^[12]在 *Nature Nanotechnology* 上报道了以“A charge-driven molecular water pump”为题的纳流动仿生体系的新设计。该结构的设计灵感来源于细胞膜中通道结构,水分子可以通过通道流入和流出细胞(水通道蛋白)。这一结构具有优越的特性,相比于普通的碳纳米管结构,没有石墨烯片的分隔,碳纳米管内部和外部均充满了水分子,管外的水分子对管内的水分子会产生作用势,会对管内水分子的运输机制产生显著的影响。而在碳纳米管两端加上石墨烯片后,因石墨烯片之间存在间隙,相应的管外环境就会变成真空,受到的外界干扰也会相应减小。

Sahimi 等^[13]构建了一种中部通道断裂的碳纳米管与石墨烯片组合模型。左侧区域和右侧区域存在着压力差,左侧碳纳米管与右侧碳纳米管间的间隙不超过 25 Å 时,水分子填满左侧的碳纳米管并从右侧流出后,进入间隙区域,水分子之间的吸引作用会在右侧碳纳米管入口处产生负压,驱使着左侧碳纳米管中的水分子形成稳定的“水桥”结构流入右侧碳纳米管,如图 7(a)。当左侧碳纳米管与右侧碳纳米管间的间隙大于 35 Å 时,过大的间隙导致水分子流动的不稳定性增大,水分子从左侧出口处流出后流速迅速下降,形成纳米喷流,无法构成稳定的“水桥”,如图 7(b)。当右侧碳纳米管相对于左侧碳纳米管在 XYZ 方向上各偏移 5 Å 时,两碳纳米管之间形成了倾斜的“水桥”,如图 7(c),流量相比于普通碳纳米管降低了 50%。此模型未来可开发为纳米流体器件的节流阀及具有分离功能的纳米膜等器件,具有很强的应用价值。

Zhou 等^[14]构建了一种可对纳米通道入口和出

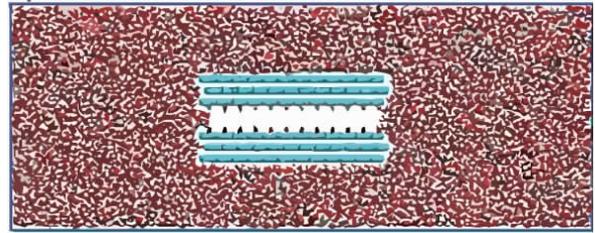
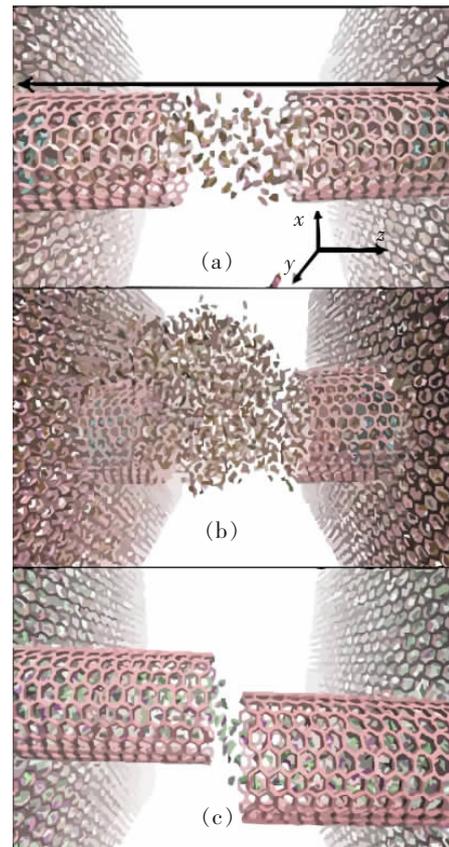


图 6 羟基修饰石墨烯缝隙^[11]

Fig.6 The hydroxyl modified graphene slits^[11]



(a) 稳定的水桥 (b) 受限水的纳米喷流
(c) 错位的碳纳米管道之间的稳定水桥连接

图 7 “水桥”连接结构^[13]

Fig.7 “Water bridge” connection structure^[13]

口处进行控压的碳纳米管与石墨烯片组合通道结构,如图8所示。与传统结构不同的是,该结构靠近出口通道处的石墨烯片是可以移动的。通过移动靠近通道出口处的石墨烯片,可控制通道出口处的压力。通道入口处的压力是通过前端纳米泵对区域内的流体原子施加外力产生的,当纳米泵区域的外力线性增加时,通过移动通道出口处的石墨烯片来保持出口处压力恒定,同时入口处压力按预期增加,可以达到控制入口处压力的目的。该模型可应用在纳米注射器领域,有着广阔的前景。

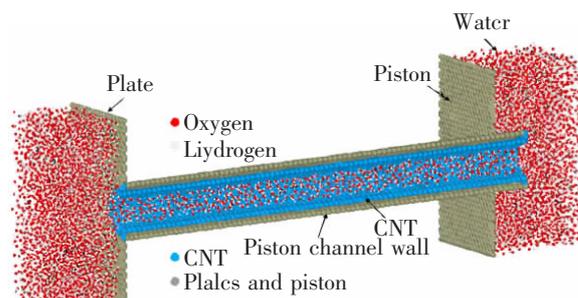


图8 水分子通过可控压通道进行运输^[14]
Fig.8 Water molecules being transported through controlled pressure channels^[14]

2 纳米受限水通道的应用

随着纳米技术的发展,众多纳米材料从理论走向了现实,与传统材料相比,纳米材料具备众多优异的性能。最近几年,纳米受限水通道也在各领域得到了广泛的应用。

2.1 海水淡化

随着水污染问题和温室效应的加剧,很多地区的淡水资源出现了严重匮乏。海水淡化成为很多地区获取淡水资源的首选方法,与传统的蒸馏法和电解析法相比,纳米受限水通道用于海水淡化是一项具有重大意义的研究,此方法对环境的污染很小,将极大地节约自然资源,过滤后的高浓度氯化钠溶液可用于其它化工产品的生产。

Ige 等^[15]设计了一种具有“快速精密筛选离子”功能的氧化石墨烯纸膜。当海水与氧化石墨烯膜接触后,石墨烯与离子之间的相互作用使离子在纳米通道中聚集,促进了离子的快速扩散,利用石墨烯的孔状结构将海水中的离子有效阻隔在氧化石墨烯纸膜外,对海水进行了高效的过滤。Han 等^[16]制备了一种太阳能驱动的生物净水薄膜,以鸡蛋壳薄膜为基底,经高温碳化后放入预超声处理过的氧化石墨烯分散体中,在其表面生长出碳纳米管。该生物净水膜具有优良的吸光性能,将制备好的薄膜放置在盐水上,在太阳光照射下,可对盐水进行高效蒸馏,有效地将盐水中的盐分和其它有机物去除。

2.2 生物医疗

科学家在实验中发现,药物小分子可以通过化学方法共价联结于碳纳米管上进行运输,这一现象引起了医学界的高度关注。近年来,越来越多的研究在此基础上展开。

Liu 等^[17]设计了一种羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)改性羧基化单壁碳纳米管,该结构具有很好的附着性,可以作为抗癌药物—芒柄花黄素的良好载体,并且其释放方式是一个持续而缓慢的过程。经实验研究发现,与单纯的使用芒柄花黄素相比,使用改性后的单壁碳纳米管作为药物载体可以更有效地杀死癌细胞,这一发现有望用于多种类型癌细胞的靶向治疗。Guillet 等^[18]制备了一种用于电刺激皮肤输送水凝胶/碳纳米管无针装置,通过在琼脂糖水凝胶中加入双壁碳纳米管制成纳米复合材料,可将所需药物加入到复合材料中,通过电刺激(电渗透)将其释放到皮肤中,实现了无针注射,这对患者来说无疑是个巨大的福音。

2.3 微生物燃料电池

微生物燃料电池(MFC)是一种利用微生物的电化学活性将储存在有机物中的能量转化为生物电的生物燃料电池装置,通常由MFC阳极室中的微生物代谢活动从底物氧化释放出来的电子通过外部电路转移到阴极进行发电。MFC的主要优点是在发电的同时处理各类生活废水和工业废水。

Yusuf 等^[19]将疏水细菌聚羟基脂肪酸酯通过与聚乙二醇-甲基丙烯酸盐的移植反应得到两亲性后与碳纳米管进行复合,将所得到的纳米复合材料作为阳极反应材料,促进表面微生物的生长,增强微生物燃料电池的电化学活性,并产生更高的电流和功率,同时电池的内阻也降低了97%。Wu 等^[20]采用逐层自组装技术,研究了碳纳米管(CNTs)和聚丙烯胺盐酸盐(PAH)复合改性铟锡氧化物(ITO)电极作为微生物燃料电池

(MFCs)阳极的性能。电化学阻抗谱分析表明,多层修饰电极表面形成了良好的纳米结构多孔膜,使微生物能够更充分地进入电极的孔隙。与普通ITO电极相比,多层(CNTs/PAH)阳极修饰使得微生物燃料电池的功率得到了大幅提高。

3 总结与展望

结合近期的研究可以看出,纳米受限水通道的结构趋于复杂化、功能化和交叉化。在此,对今后纳米受限水通道的设计与研究提出几点建议作为参考:

1) 在纳米尺度下,要敢于向传统力学模型提出质疑。很多经典宏观力学理论在纳米尺度下并不适用,这对研究者而言既是挑战也是机遇,我们应当站在一个新的高度来看待问题,更加深入地探寻问题的本质。

2) 注重模拟与实验相结合。目前纳米受限水研究主要集中在特性的发现,计算机模拟技术可以达到现实中无法达到的非实际条件乃至极端条件,这往往与研究的出发点相违背,并不具有现实意义和应用价值。

3) 加强与多学科的交叉融合。纳米受限水不属于某个单一学科的研究范畴,需注重与物理、化学、材料和医学等学科的融合,这对新的纳米受限水通道模型的建立至关重要。只有更深入地了解和研究纳米受限水,才能更好地将其利用,造福人类。

参考文献:

- [1] 庄镇展. 分子在二维受限空间扩散的分子动力学模拟研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2017.
- [2] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*,1991,354(6348):56-58.
- [3] WANG B,SONG J,ZHU Q,et al. Continuous fabrication of meter-scale single-wall carbon nanotube films and their use in flexible and transparent integrated circuits[J]. *Advanced Materials*,2018,30(180):2057-2065.
- [4] NAKAMURA Y,OHNO,T. Structure of water confined inside carbon nanotubes and water models [J]. *Materials Chemistry and Physics*,2011,132(2-3):682-687.
- [5] HUMMER G,RASAIHAH J C,NOWORYTA J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube[J]. *Nature*,2001,414(6860):188-190.
- [6] RAJU M,DUIN A,IHME M. Phase transitions of ordered ice in graphenenanocapillaries and carbon nanotubes[J]. *Scientific Reports*,2018,8(1):3851-3862.
- [7] CAO W,HUANG L,MA M,et al. Water in narrow carbon nanotubes:roughness promoted diffusion transition[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2018,122(33):19124-19132.
- [8] NOVOSELOV K S,GEIM A K,MOROZOV S V,et al. Electric field in atomically thin carbon films[J]. *Science*,2004,306:666-669.
- [9] 南怡伶,孔宪,李继鹏,等. 纳米狭缝中水流动非平衡分子动力学模拟[J]. *化工学报*,2017,68(5):1786-1793.
- [10] DESHMUKH S A,KAMATH G,BAKER G A,et al. The interfacial dynamics of water sandwiched between graphene sheets are governed by the slit width[J]. *Surface Science*,2013,609:129-139.
- [11] 赵梦尧,杨雪平,杨晓宁. 石墨烯狭缝受限孔道中水分子的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*,2015,31(8):1489-1498.
- [12] GONG X,LI J,LU H,et al. A charge-driven molecular water pump[J]. *Nature Nanotechnology*,2007,2(11):709-712.
- [13] SAHIMI M,EBRAHIMI F. Efficient transport between disjoint nanochannels by a water bridge[J]. *Physical Review Letters*,2019,122(21):214506.
- [14] ZHOU W,WEI J,TAO W. A method for controlling absolute pressures at the entrance and exit of a nanochannel/nanotube[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*,2019,23(5):71.
- [15] ICE E O,ARUN R K,SINGH P,et al. Water desalination using graphene oxide-embedded paper microfluidics [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*,2019,23(6):80.
- [16] HAN X,WANG W,ZUO K,et al. Bio-derived ultrathin membrane for solar driven water purification[J]. *Nano Energy*,2019.

- [17] LIU X, XU D, LIAO C, et al. Development of a promising drug delivery for formononetin: Cyclodextrin-modified single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2018, 43:461-468.
- [18] GUILLET J, FLAHAUT E, GOLZIO M. Hydrogel/Carbon nanotubes needle-free device for electrostimulated skin delivery[J]. *Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2017, 18(19):2715-2723.
- [19] YUSUF H, ANNUAR M S M, SUBRAMANIAM R, et al. Amphiphilic biopolyester-carbon nanotube anode enhances electrochemical activities of microbial fuel cell[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2019, 42(3):566-574.
- [20] WU W, NIU H, YANG D, et al. Controlled Layer-By-Layer Deposition of Carbon Nanotubes on Electrodes for Microbial Fuel Cells[J]. *Energies*, 2019, 12(3):363.

Design and Application of Nanoconfined Water Channels

Qian Yuchen, Cao Damin, He Fajiang

(School of Air Transportation, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Water is an indispensable resource for all living things on earth and plays a vital role in the process of human development. The configuration and design of nanoconfined water channels is one of the most critical steps in the molecular dynamics study of nanoconfined water. The flow of confined water in micro-channels often presents a different form from traditional macroscopic fluid mechanics. This paper focuses on the configuration and design of nanoconfined water channels based on carbon-based materials. A systematic summary is conducted based on the recent important research achievements in related fields at home and abroad. Then the application of nanoconfined water in fields of seawater desalination, medicine and energy is mainly introduced. Finally, the development prospect of nanoconfined water is discussed.

Key words: nanoconfined water; confined space; molecular dynamics simulation; material transport