

纳米限域中几何结构与侧向电场耦合调控跨膜运输与脱盐性能*

刘志坤¹⁾ 李爽^{1)2)†} 张鑫柯¹⁾²⁾ 元冰³⁾ 杨恺^{1)2)‡}

1) (苏州大学物理科学与技术学院, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215006)

2) (浙江师范大学物理与电子信息工程学院, 金华 321004)

3) (中国科学院东莞材料科学与技术研究所, 东莞 523808)

摘要: 提升纳米孔膜的脱盐性能, 对缓解全球淡水短缺、发展高效低能耗膜分离技术具有重要意义, 然而膜分离性能始终受制于渗透通量与选择性的权衡关系. 为此, 本研究基于分子动力学模拟, 在原子尺度上系统探究了纳米孔几何结构与外部驱动力的耦合对脱盐性能的调控机制. 结果表明, 水渗透率随压强增大近似线性上升, 但同时会一定程度降低离子截留率. 在相同压强下, 纳米孔形状可显著影响水通量与脱盐效率. 进一步地, 通过引入侧向电场, 可压缩离子有效跨膜路径并增强水分子偶极取向有序性, 从而协同调控水与离子的跨膜传输行为. 值得注意的是, 侧向电场与几何结构的耦合作用使不同形状纳米孔表现出明显差异的脱盐性能, 其中十字形纳米孔在水渗透率与离子截留率之间展现出更优的综合性能. 本研究从微观层面揭示了纳米孔形状、驱动压强与侧向电场对盐溶液跨膜动力学与选择性运输的协同调控机制, 为设计高效可调的纳滤膜提供了理论依据.

关键词: 石墨烯纳米孔, 侧向电场, 物质分离, 分子动力学模拟

PACS 号: 61.20.Ja, 47.61.-k, 62.23.Kn, 89.40.Cc, 66.30.jj

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274307, 32230063, 22503061, 22303060, 12347102), 广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2023A1515011610, 2023B1515120001), 江苏省自然科学基金 (批准号: BK20230470), 中国博士后科学基金面上项目 (批准号: 2025M783420), 以及江苏省卓越博士后人才资助计划 (批准号: 2025ZB660).

†通讯作者. Email: sli666@suda.edu.cn

‡通讯作者. Email: kyang@zjnu.edu.cn

1 引言

清洁水资源短缺是关乎自然生态与工业生产的全球性关键问题^[1-3]。目前常用的水处理技术包括反渗透^[4]和纳滤^[5]，但它们普遍存在能耗较高、化学稳定性不足等问题。近年来，超薄二维纳米膜材料在海水淡化与离子选择性分离领域展现出独特的优势，典型材料包括石墨烯^[6-8]、 MoS_2 ^[9]、MOF^[10]和MXenes^[11]等。研究表明，二维纳米孔具有原子级厚度，可大幅缩短水分子传输路径，显著降低渗透过程中的摩擦阻力^[12]，从而实现较高的水渗透率。此外，二维材料在结构与界面上具有高度可调性，能够精确调控局部相互作用^[13, 14]，有利于实现水与离子的选择性传输。更重要的是，固态纳米孔通常具有较高的机械强度与结构稳定性^[15]，可在长时间尺度上保持结构完整，为其在实际应用中的稳定运行提供了保障。

水分子与离子的跨膜输运动力学对纳米孔的几何特征高度敏感^[16-17]，并直接影响体系的脱盐效率。因此，合理设计与精确调控纳米孔的几何结构是提升其脱盐性能的关键^[18]。在石墨烯纳米孔的制备中，高能束刻蚀、化学刻蚀及缺陷诱导等方法可有效调控孔的尺寸与形状^[19]。孔径是决定水分子渗透率和基于尺寸筛分的选择性的关键参数^[20]；随着孔径减小，水通量通常呈指数下降，从而引发表征膜性能的选择性与渗透性之间的经典权衡难题^[21]。在原子尺度下，纳米孔的形状会显著影响孔道内流体和大分子的取向分布^[22, 23]、局域水合结构及跨膜输运能垒^[24, 25]，进而调控水与离子的选择性。例如，圆形纳米孔具有较高的水通量和离子通量，因而离子排斥率通常较低^[26]；三角形纳米孔的离子扩散则明显低于尺寸相近的圆形结构^[27]；而长方形纳米孔脱盐性能也表现出与长宽比十分明显的相关性^[28]。此外，具有不规则形状（如“Ozark”型）的纳米孔在保持较高水通量的同时，实现优于传统圆形孔道的离子选择性^[29, 30]。这些结果表明，深入揭示纳米孔形状与选择性之间的关联具有重要意义。

深入理解流体在纳米孔中的分布特征与构象演化规律，有助于定向调控水和离子的选择性分离。与体相溶液相比，纳米限域中水/离子的空间分布和相互作用现象更丰富，受到空间限制、纳米孔形状特征、以及界面特性的协同调控^[31]，从根本上影响着体系的脱盐效率。研究表明，水/离子的空间分布在纳米孔内呈现出明显的非均匀性，这取决于孔的表面电性与几何形貌^[32, 33]。对于非对称纳米孔，水和离子的空间分布存在与空间限制相关的梯度，反映着迁移路径和通量^[34]。此外，水合结构形变是离子输运的控制机制^[35, 36]，空间限制和静电扰动重构水合

结构,同时调控跨膜能垒^[37-39].较小的纳米孔尺寸和不均匀的界面性质导致更严重的脱水,这种构象不稳定的跨膜行为往往对应高能垒^[39].值得注意的是,水壳层的部分剥落有时也有利于离子水和离子的快速迁移,尤其是在强受限空间中的迁移^[40,41].此外,研究者们通过实验手段解析离子水合形变与能垒相关性^[42],揭示了微小的水合结构形变对迁移行为的显著作用.

除了调控纳米孔性能,研究者们也常利用多物理场耦合的手段来调控水和离子的迁移.比如,在碳纳米管和圆形石墨烯纳米孔中,侧向电场降低水的渗透率且一定程度的提升离子排斥率^[43,44].在 Janus 氧化石墨烯通道中,侧向电场加强了离子与界面相互作用,因此提高通道的整流性能^[45].然而,多种形状纳米孔中水和离子的迁移行为对侧向电场的响应关系仍待深究.因此,这个工作致力于解析压强和侧向电场对不同形状的纳米孔中水和离子的选择性输运的调控作用,并探究其中的迁移机制.首先,我们探究四种形状纳米孔中水和离子动力学随着压强增大的趋势,包括圆形、三角形、长方形和十字形,解析纳米孔形状与脱盐性能相关性.进一步地,我们阐释侧向电场 E_x 对水和离子迁移调控作用的区别,源自于水分子和离子对 E_x 驱动的反应性差异.注意,即使对于缺乏功能化的原始石墨烯纳米孔, E_x 仍然能提升水-离子选择性,这种外加场调控水-盐分离的方法避免了复杂的纳米孔工艺.因此,更深入地揭示纳米孔形状对水和离子跨膜输运的调控作用及其微观机制,并据此进行结构优化设计,对于实现高性能脱盐具有重要意义.

2 模型和方法

2.1 模拟体系:构建石墨烯纳米孔脱盐体系

图 1 展示了本研究所构建的尺寸为 $5 \times 5 \times 6 \text{ nm}^3$ 的脱盐模拟体系,其中两层石墨烯片堆叠形成双层纳米孔结构,并连通两侧蓄水池.为研究纳米孔形状与脱盐性能之间的关系,我们通过移除石墨烯片上的碳原子构建了四种不同形状的纳米孔,包括圆形、三角形、长方形以及十字形,如图 1 右侧所示.为实现不同形状纳米孔脱盐性能的定量对比,我们将纳米孔的横截面积控制在 $1.47\text{--}1.63 \text{ nm}^2$ 范围内波动.两层石墨烯片的间距设为 0.34 nm ,该数值来源于实验测得的层状石墨烯间距^[46,47].体系中蓄水池共包含 4629 个水分子和 50 个 NaCl,以模拟约 0.6 M 的海水浓度.沿 z 轴施加 $50\text{--}150 \text{ MPa}$ 的压强以驱动水分子和离子发生跨膜

迁移.此外,为进一步提升纳米孔的脱盐性能,在 x 轴方向施加0–1.3 V/nm的侧向电场以放大水分子与离子的输运差异. 需要指出的是,模拟体系中施加的压强和电场要显著高于实验条件^[48,49]。这是由于模拟方法的特点以及有限的模拟时间所导致的^[12];这一条件可在有限的模拟时间内获得充分的统计数据并降低热波动噪声^[50];此外,之前的模拟研究表明^[30],不同形状纳米体系中水分子与离子的跨膜迁移机制对驱动力强弱的依赖性不明显,我们的研究为脱盐膜制备提供理论支撑.

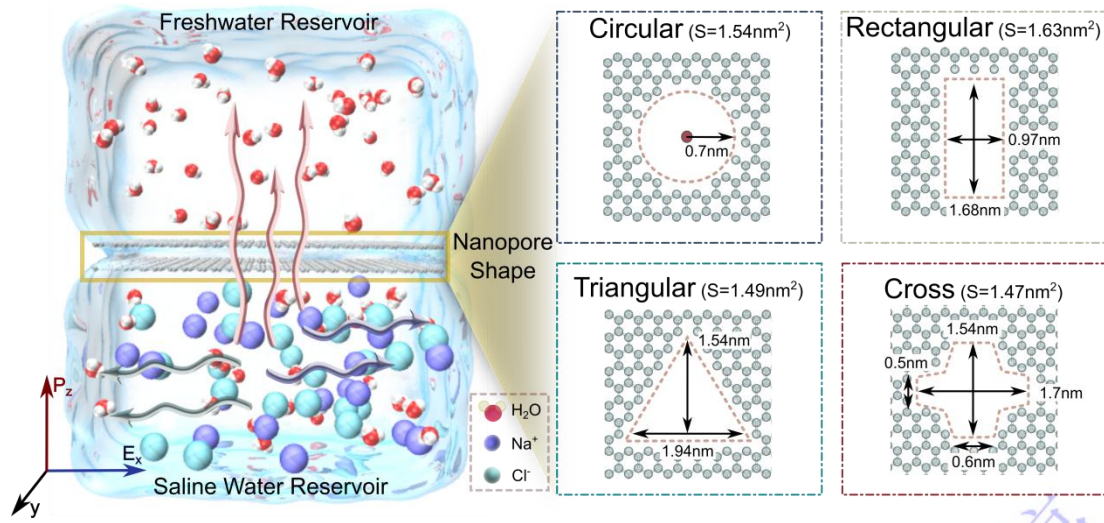


图1 海水淡化系统中石墨烯纳米孔的示意图 体系置于0.6 M NaCl溶液中 (Na^+ : 蓝色; Cl^- : 青色; 水分子中的 H: 白色; O: 红色). 图中展示了具有不同形状纳米孔的石墨烯片, 包括圆形、三角形、长方形和十字形

Fig. 1. Schematic diagram of graphene nanopore in the desalination system: The system is immersed in 0.6 M NaCl (Na^+ : blue; Cl^- : cyan; H in water: white; O in water: red). Graphene sheets with various nanopore shapes, including circular, triangular, rectangular, and cross.

2.2 模拟方法

在本工作中,所有分子动力学模拟均采用 GROMACS 2024 软件包完成^[51]. 体系温度通过 Nosé-Hoover 恒温器控制在 300 K^[52]. 石墨烯碳原子的相互作用采用 AMBER03 力场描述^[34,17,53],该参数设置的优势在于与 GROMACS 模拟框架,水模型及离子参数具有良好的兼容性,能够更好的描述水-离子-石墨烯界面相互作用.离子参数源自于现有的成熟研究^[54].水分子模型选用 SPC/E,该模型能够

准确描述液态水的静态与动态性质^[55]，并能高精度地再现实验自扩散系数^[56, 57]，使其特别适用于纳米尺度受限体系中的电解质水溶液模拟。静电相互作用采用 PME (Particle Mesh Ewald) 方法计算，实空间截断半径设为 1.2nm，范德华相互作用的截断半径同样设为 1.2 nm^[58]。参照前期工作^[59-61]，在所有维度上均应用周期性边界条件。所有模拟首先进行 5 ns 的平衡，随后进行 120 ns 的生产阶段用于数据采集。轨迹采样间隔为 1 ps，积分时间步长为 2.5 fs。为确保计算结果的收敛性，每个体系均独立进行了两次重复模拟。

3 模拟结果与讨论

3.1. 不同形状纳米孔中压强的作用

在给定压强的驱动下，盐溶液渗透过纳滤膜并形成稳定的溶液流，我们定义 1 ns 单位时间内流经纳米孔的水分子/离子数为通量。由于纳米孔特有的尺寸效应，水和离子的通量呈现出差异性，表现出显著的水-离子选择性。值得注意的是，在纳米限域中，界面相互作用的高度敏感性及其所引发的迁移路径变化，使得流体输运行为对纳米孔几何构型的微调表现出高敏感性。为此，我们探究了不同压强下水和离子迁移行为随纳米孔形状的变化规律。如图 2(a)所示，水通量随压强增大而近似线性上升，这个结果与 Hagen-Poiseuille 方程的理论预测相一致^[62]。此外，水通量受纳米孔形状影响，具体表现为圆形和十字形纳米孔的水通量较高，长方形与三角形的水通量次之。需要指出的是，尽管四种纳米孔的横截面积被控制在接近范围内，不同孔形仍具有不同的边缘曲率，周长与面积比以及有效限域边界，这会改变水分子与孔边缘的碰撞，界面摩擦及局域迁移路径。因此，纳米孔形状引起的水通量差异并不完全取决于横截面积，而是与几何边界诱导的局域流体结构和跨膜路径密切相关。进一步地，我们统计了不同形状纳米孔中的离子排斥率。离子排斥率 R 由通过纳米孔的水通量与离子通量共同决定，计算公式如下^[43, 44]：

$$R = (1 - \frac{F_i/F_w}{N_i/N_w}) \times 100\%$$

其中 F_i 是 Na^+ 和 Cl^- 通量之和； F_w 是水通量； N_i 和 N_w 则代表体相盐溶液中离子和水分子的数量，分别等于 100 和 4629。如图 2(b)所示，我们发现离子排斥率会随压强的增大而逐渐降低，并展现出“长方形>三角形>十字形>圆形”的顺序。这些结果暗示了脱盐性能对纳米孔形状的敏感性，进一步探索相关机制有助于

提升性能. 需要指出的是, 虽然微观模拟体系中采用的压强高于实际纳滤操作压差, 其主要目的是在有限的分子动力学时间尺度内获得足够的跨膜事件统计. 在较高压强下水分子和离子的绝对通量会被同步放大, 所以我们得到的离子排斥率与工业生产过程中的脱盐效果具有很好的定性比较.

为了清晰展示流体跨膜动力学过程, 我们在图 2(c)–(d)和图 S1 中给出了水和离子的迁移速度沿 z 轴的分布. 具体而言, 水迁移速度在进入纳米孔前出现数个峰–谷结构, 这源于水分子与石墨烯片的碰撞. 随后, 水以高于体相的速度进入纳米孔, 在两个石墨烯片间出现速度谷, 之后速度逐渐升高直至恢复至体相水平. 水分子在入口和出口处的加速可能源于几何截面突变所引发的构型转变 (图 S2), 类似于超强纳米限域中加速的流体输运行为⁶³. 此外, 在整个体系中, 水分子速度随着压强增大而上升, 这与水通量的增加相一致. 值得注意的是, 水的速度对不同纳米孔形状的依赖性仅体现在纳米孔范围内, 如图 2(d)所示, 表明该区域的重要性. 为描述水分子的跨膜构型, 我们在图 S2 中给出了不同形状纳米孔中水分子的偶极取向及氢键数分布. 结果表明, 从体相到纳米限域的过渡使水分子的偶极取向更加有序, 同时伴随氢键数量减少 (由 3.3 降至 2.8), 且氢键数量呈现出“三角形>长方形>十字形>圆形”的顺序, 与水通量的降低趋势一致. 进一步地, 与水分子类似, 离子的迁移速度也随压强增大而上升, 并在不同形状纳米孔体系中存在交叉现象 (图 S1).

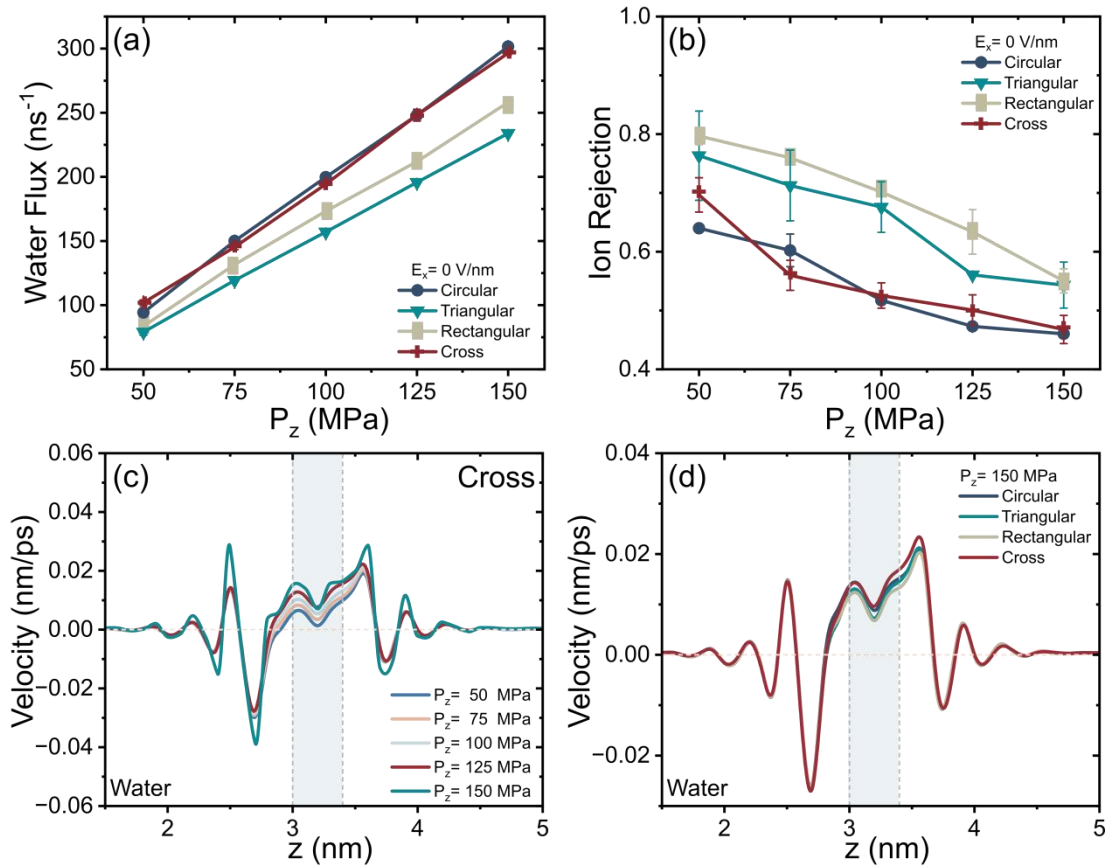


图 2 不同形状纳米孔内水分子/离子通量和动力学随压力的变化 (a)不同形状纳米孔体系中水通量和(b)离子排斥率随压力 P_z 的变化关系, (c)十字形纳米孔体系中不同压力下水分子沿 z 轴的迁移速度; (d) $P_z=150$ MPa 时不同形状纳米孔体系中水分子沿 z 轴的迁移速度. 蓝色阴影区域表示纳米孔范围, 灰色虚线表示石墨烯片层的位置, 粉色虚线表示迁移速度为零的位置

Fig. 2. Pressure-dependent changes in water molecule/ion flux and dynamics inside nanopores of different shapes: (a) Water flux and (b) ion rejection as functions of pressure difference P_z in nanopore systems with different shapes. (c) The migration velocity of water molecule along the z -axis at different pressures in the cross nanopore system. (d) The migration velocity of water molecule along the z -axis in nanopore systems with different shapes at $P_z=150$ MPa. The blue shaded area represents the nanopore range, the gray dashed lines indicate the positions of graphene sheets, and the pink dashed lines denote migration velocity at zero.

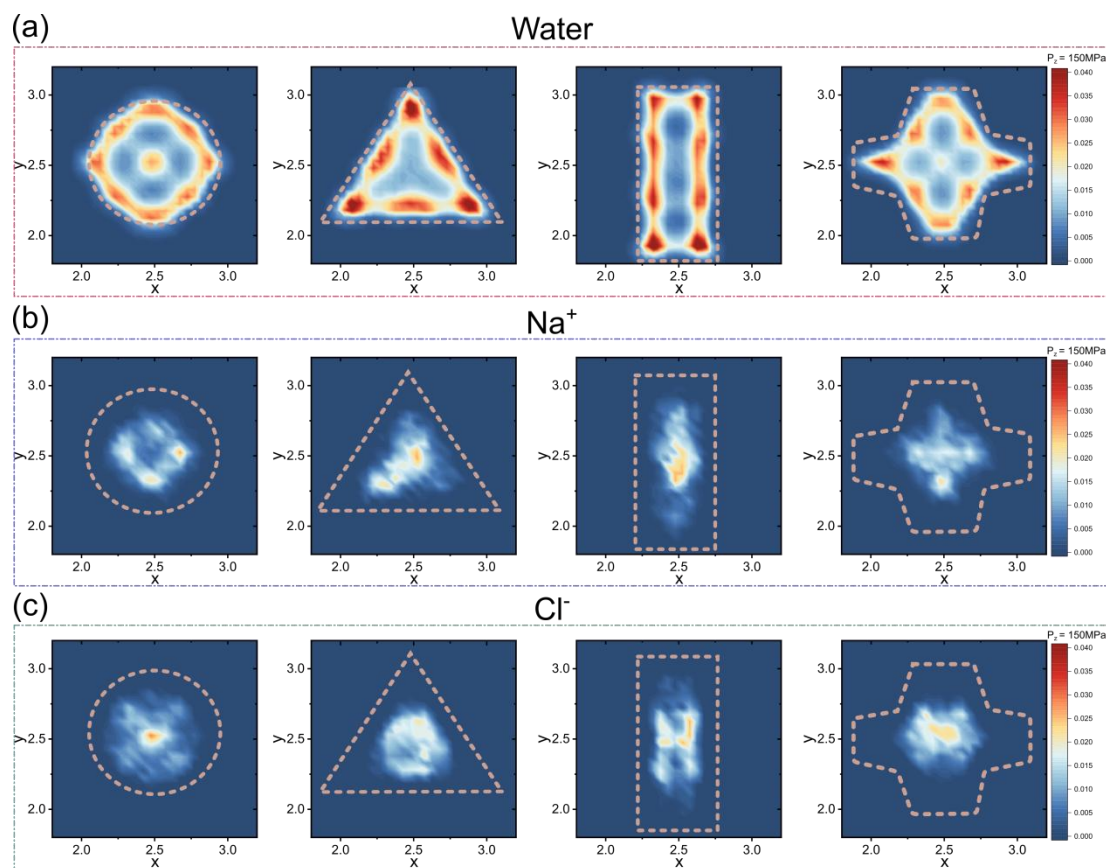


图 3 不同形状纳米孔体系中水分子及离子的密度分布对比 $P_z=150$ MPa 时,(a)水分子、(b) Na^+ 、(c) Cl^- 在不同形状纳米孔体系中的密度分布. 粉色虚线表示纳米孔轮廓

Fig. 3. The distribution concentration of water and ions: At $P_z=150$ MPa, the density distribution of (a) water, (b) Na^+ , and (c) Cl^- in nanopore systems with different shapes. The pink dashed line represents the nanopore outline.

流体在纳米孔中的分布反映了微观迁移路径,是解析跨膜动力学行为的关键.我们在图 3 中展示了不同形状纳米孔在 x - y 平面内的水和离子密度分布.在圆形和十字形纳米孔中,水分子同时存在于孔边缘和中心区域.相比之下,在三角形和长方形纳米孔中,水分子仅集中在孔边缘. 这种现象说明几何参数差异确实是流体动力学行为不同的重要来源,但其作用在原子尺度下主要通过改变水分子的空间占据,边缘水层分布和有效迁移通道体现出来,而不是简单等同于宏观连续流体中的水力直径效应.因此,圆形和十字形纳米孔因具有多条迁移路径而表现出更高的水通量.此外,离子的分布主要集中在纳米孔中心区域,几乎不靠近孔壁,以规避界面摩擦并减少脱溶剂化带来的额外能量代价.综上所述,不

同形状的纳米限域中水和离子的排列构型显著调控输运行为, 因此精确设计纳米孔形状有助于提升选择性分离性能.

3.2. 不同形状纳米孔中侧向电场的作用

通常, 较大尺寸的纳米孔在获得高水渗透率的同时难以维持高离子选择性, 因而面临渗透率与选择性之间的权衡挑战. 为此, 研究者不断探索兼顾高渗透率与高选择性的方法. 相较于对纳米孔进行功能化改性, 引入侧向电场^[43, 44]和侧向压强^[64]等驱动力为调控纳米孔中水分子与离子的迁移提供了一种更为灵活的手段. 该方法无需对分离膜进行复杂改性, 制备较便捷. 然而, 额外驱动力对水-离子选择性分离的调控机制以及不同形状纳米孔中的差异尚不明确, 因此有必要开展进一步研究.

我们在图 4(a)-(b)中展示了不同形状纳米孔中水通量和离子排斥率随侧向电场 E_x 的变化. 结果表明, 虽然水通量随 E_x 增大而下降, 但离子排斥率迅速上升. 以十字形纳米孔为例, 水通量由 296 ns^{-1} ($E_x=0 \text{ V/nm}$) 降至 221 ns^{-1} ($E_x=1.3 \text{ V/nm}$), 降低了 25%; 而离子排斥率则由 0.46 ($E_x=0 \text{ V/nm}$) 升至 0.93 ($E_x=1.3 \text{ V/nm}$), 提升了一倍. 这种水通量与离子排斥率变化趋势的差异, 源于水和离子对 E_x 响应的不同. 如图 4(c)所示, P_z 是盐溶液渗透过程中的直接驱动力, 而 E_x 则调控水-离子选择性迁移. 一方面, E_x 显著增强离子在 x - y 平面内的快速运动, 从而大幅降低离子进入纳米孔的概率. 另一方面, 离子横向运动也增大了离子-石墨烯之间的相互作用, 因此使得离子排斥率快速上升. 相比之下, E_x 仅影响水分子的偶极取向分布, 对水的迁移起到微调作用, 对应水通量的轻微下降. 我们进一步通过比较水通量和离子排斥率评估不同形状纳米孔的脱盐性能. 通常, 离子排斥率高于 0.9 被视作高效水处理性能的重要参考区间. 在 $P_z=150 \text{ MPa}$ 、 $E_x=1.3 \text{ V/nm}$ 的条件下 (图 4d), 三角形 (0.95) 和十字形 (0.93) 纳米孔的离子排斥率较高, 而圆形 (0.88) 和长方形 (0.89) 纳米孔未达到该标准. 此外, 十字形纳米孔的水通量显著高于三角形, 表明前者具有更优的脱盐性能.

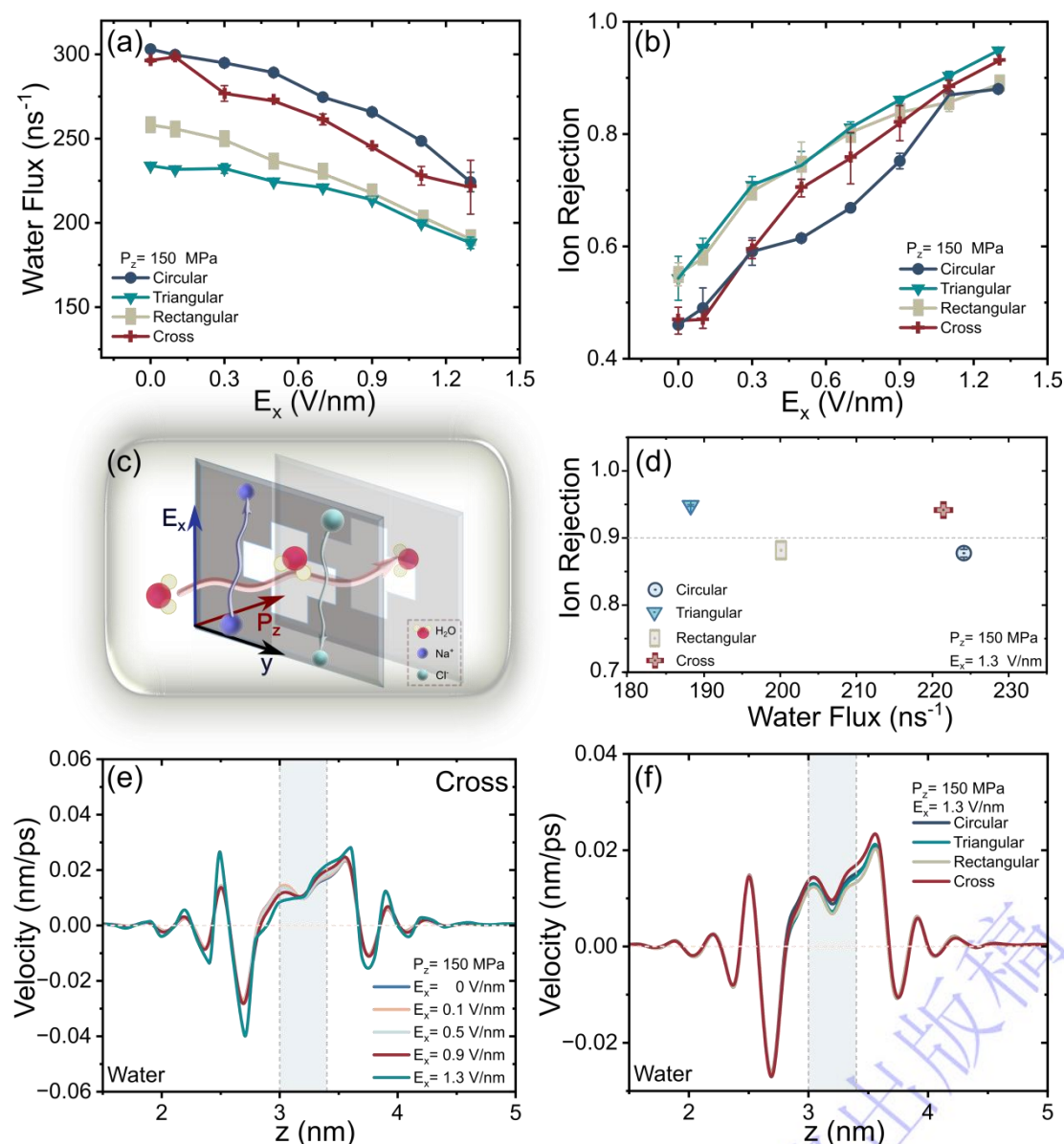


图 4 侧向电场对不同形状纳米孔内水分子输运与离子分离性能的影响 (a) 不同形状纳米孔体系中水通量和 (b) 离子排斥率随侧向电场 E_x 的变化关系; (c) 侧向电场影响水分子与离子跨膜迁移的示意图; (d) $P_z=150$ MPa、 $E_x=1.3$ V/nm 时四种不同形状纳米孔体系的水通量与离子排斥率对比; (e) 交叉纳米孔体系中不同 E_x 下水分子沿 z 轴的迁移速度 ($P_z=150$ MPa); (f) $P_z=150$ MPa、 $E_x=1.3$ V/nm 时不同形状纳米孔体系中水分子沿 z 轴的迁移速度. 蓝色阴影区域表示纳米孔范围, 灰色虚线表示石墨烯片层的位置, 粉色虚线表示迁移速度为零的位置

Fig. 4. Effect of lateral electric field on water molecule transport and ion separation performance in nanopore systems with different shapes. At $P_z=150$ MPa, (a) Water flux and (b) ion rejection as functions of lateral electric field E_x in nanopore systems with different shapes. (c) Schematic diagram of the effect of lateral electric fields on

the transmembrane migration of water molecules and ions. (d) The water flux and ion rejection for four nanopore systems with different shapes at $P_z=150$ MPa, $E_x=1.3$ V/nm. (e) At $P_z=150$ MPa, the migration velocity of water molecule along the z -axis at different E_x in the cross nanopore system. (f) At $P_z=150$ MPa, the migration velocity of water molecule along the z -axis in nanopore systems with different shapes at $E_x=1.3$ V/nm. The blue shaded area represents the nanopore range, the gray dashed lines indicate the positions of graphene sheets, and the pink dashed lines denote migration velocity at zero.

进一步地，我们描述了水和离子的迁移速度对侧向电场的响应，如图 4(e)-(f) 和图 S4 所示。整体而言， E_x 降低入口附近的水迁移速度（图 4e），而在纳米孔后半段（靠近出口）增大，表明 E_x 对水渗透的影响有限。然而，在进入纳米孔之前（ $z=2.6$ nm）离子迁移速度发生显著变化，表现为随 E_x 增大而大幅降低（图 S4(a)-(b)），导致离子难以进入纳米孔内。此外，离子迁移速度在纳米孔内的谷值也随 E_x 增大而降低，表明增强的离子-石墨烯接触也限制了离子在纳米孔内的迁移。因此， E_x 对水和离子的迁移动力学产生差异性调控，对应于水-离子选择性的提升。我们还分析了 E_x 对不同形状纳米孔中水和离子迁移速度的调控作用，如图 4(f) 和图 S4(c)-(d) 所示。结果表明，当 $E_x=1.3$ V/nm 时，十字形纳米孔中水迁移速度最高而离子迁移速度较低，对应于其优异的脱盐性能。

为直观阐明 E_x 对流体跨膜行为的调控，我们在图 5 中展示了随 E_x 增大，十字形纳米孔内水和离子的密度分布图。可以看出，水的密度分布对 E_x 的响应十分微弱，仅略微沿 x 方向聚集，这与水通量小幅度的变化相一致。相比之下，离子的密度分布受 E_x 调控十分显著，表现为 Na^+ 向 $+x$ 方向聚集， Cl^- 向 $-x$ 方向汇集。这种离子的集中分布意味着有效跨膜空间被压缩、离子-石墨烯相互作用增强，从而导致离子通量大幅降低。 E_x 对水与离子分布景观的重构差异，进一步证明其对脱盐性能的改善作用。此外，在不同形状纳米孔中（图 S5）， E_x 使水和离子沿 x 方向集中分布，但所面临的迁移空间各不相同。例如， E_x 将圆形和长方形纳米孔中的离子迁移界面分别变为半圆形和更窄的长方形，但未改变曲率；而在三角形和十字形纳米孔中，离子被驱动至固定尖角处，迁移截面发生明显改变，因此对应更高的离子排斥率。此外，我们进一步分析侧向电场作用下的周期性边界条件可能带来的影响。从图 S6 中体相区域的离子分布结果可以看出，即使在较高 E_x 下，

离子沿 x 方向的分布仍然较均匀，未在周期边界附近形成明显富集。因此， E_x 诱导的离子分布重排主要发生在纳米孔内部及孔边缘附近，周期性边界条件对离子动力学和微观排列的影响是有限的。

进一步地，一些研究从能量景观角度来探究侧向电场对离子和水分子的影响的差异性。他们的研究表明，随着侧向电场增强，离子跨膜迁移所需克服的自由能垒升高，而水分子的跨膜能垒变化相对较小^[43,44]。这些结论与本文的结果相一致，侧向电场使 Na^+ 和 Cl^- 分别沿相反方向偏移并聚集在纳米孔边缘附近，从而压缩离子的有效跨膜路径并增强离子与石墨烯边界的相互作用，导致离子进入纳米孔和通过纳米孔的概率降低。相比之下，水分子主要受到偶极取向重排的影响，其密度分布和跨膜迁移路径变化较弱，因此水通量仅表现出相对有限的下降。值得注意的是，侧向电场诱导的离子分布偏移也可能伴随局部水合结构扰动，纳米限域和静电扰动能够重构离子水合结构，并进一步影响离子跨膜能垒。由此可见，侧向电场通过有效的提高离子迁移阻碍，实现了水-离子跨膜运输差异的放大。

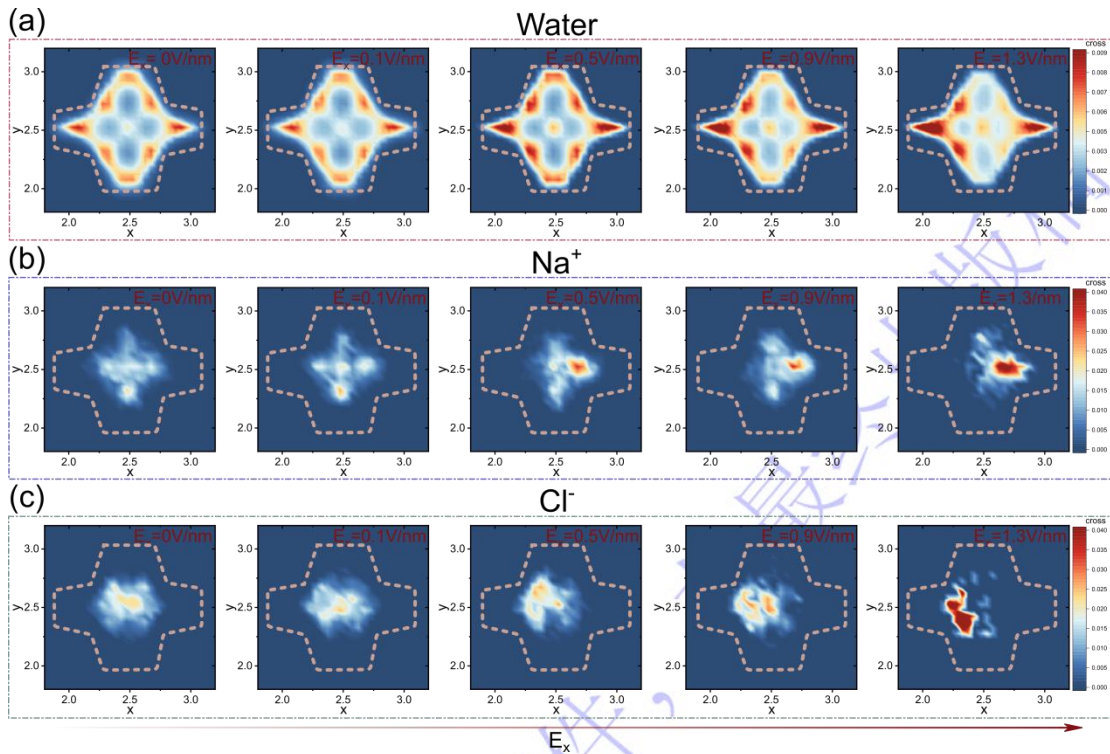


图 5 十字形纳米孔体系中水分子与离子的密度分布随侧向电场的变化 (a) 水分子、(b) Na^+ 、(c) Cl^- 在十字形纳米孔中随 E_x 增大的密度分布。粉色虚线表示纳米孔轮廓

Fig. 5. Variation of density distribution of water molecules and ions with lateral electric field in the cross nanopore system: At $P_z=150$ MPa, the density distribution of

(a) water, (b) Na^+ , and (c) Cl^- in cross nanopore systems for increasing E_x . The pink dashed line represents the nanopore outline.

由于水分子具有偶极矩，电场会使其偶极取向发生偏转与重排，甚至影响氢键网络，从而调控纳米体系中水分子的微观动力学。如图 6(a)-(b)所示，水分子的偶极角在体相中均匀分布，而在靠近石墨烯片的位置发生突变。从体相迁移至纳米限域时，水分子必须将其偶极取向偏转至朝向 z 轴，以最大可能地克服空间位阻。值得注意的是， E_x 的存在使水分子的偶极角整体增大，变得更偏向 x - y 平面。如图 6(c)所示，在无 E_x 时，体相及纳米孔内水分子的偶极角排列相对散乱；施加 E_x 后，整个体系中的水分子都沿 x 方向发生偶极翻转，有序性随场强增大的同时更不容易通过纳米孔。这种有序的水链结构在一定程度上抑制了水分子的跨膜运输，对应于水通量随 E_x 升高而降低的趋势（图 4a）。此外，我们发现长方形纳米孔中水分子偶极角的翻转对 E_x 的响应最弱，这可能是由于该体系中较窄的 x 空间限制了水分子的偶极构型。

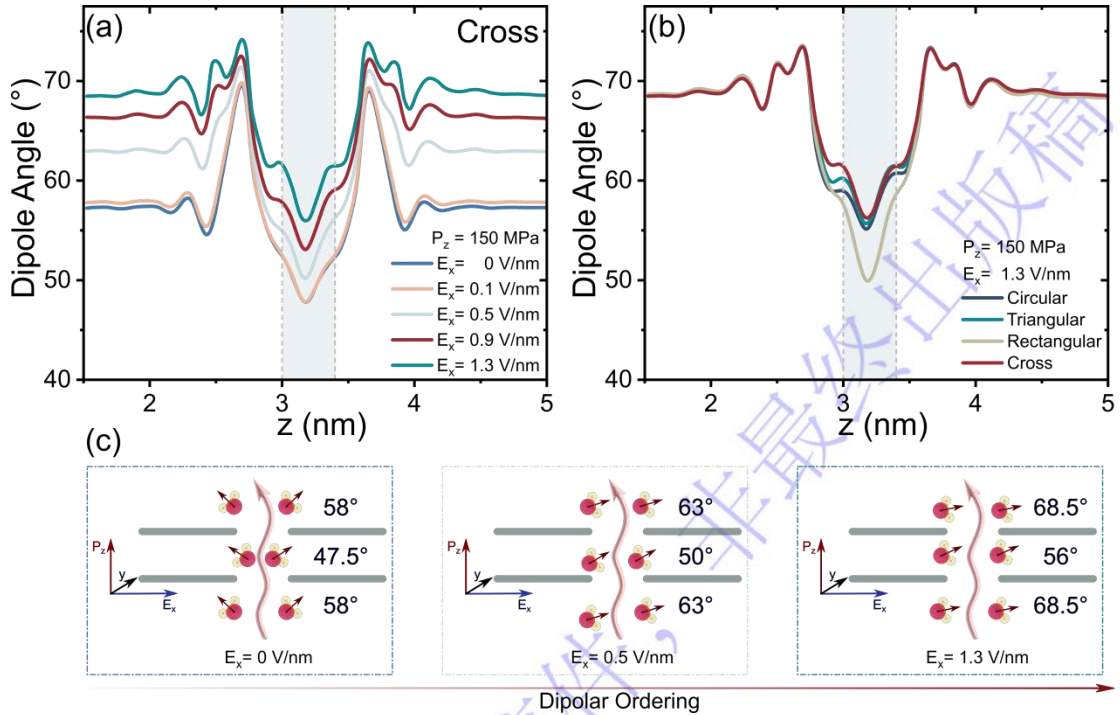


图 6 侧向电场对不同形状纳米孔内水分子偶极取向的影响 (a) 十字形纳米孔体系中不同 E_x 下水分子沿 z 轴的偶极角分布 ($P_z=150$ MPa); (b) $E_x=1.3$ V/nm 时不同形状纳米孔体系中水分子沿 z 轴的偶极角分布 ($P_z=150$ MPa). 淡蓝色阴影区域表示纳米孔范围, 灰色虚线表示石墨烯位置. (c) 侧向电场影响下水偶极取向有

序化的示意图

Fig. 6. Effect of lateral electric field on dipole orientation of water molecules in nanopore systems with different shapes: (a) At $P_z=150$ MPa, the dipole angle of water molecule along the z -axis at different E_x in the cross nanopore system. (b) At $P_z=150$ MPa, the dipole angle of water molecule along the z -axis in nanopore systems with different shapes at $E_x=1.3$ V/nm. The blue shaded area represents the nanopore range, the gray dashed lines indicate the positions of graphene sheets. (c) Schematic diagram showing the ordering of water dipole orientation under the influence of lateral electric field.

4 结论

通过全原子分子动力学模拟, 本研究揭示了水分子和离子在不同形状纳米孔 (圆形、三角形、长方形、十字形) 中的选择性跨膜迁移机制. 结果表明, 水通量随压强升高近似线性增长, 符合 Hagen-Poiseuille 流动特征, 且通量大小受纳米孔形状显著影响: 圆形与十字形孔中水通量较高, 而三角形与长方形孔中较低. 进一步研究发现, 侧向电场 (E_x) 的引入可有效提升脱盐性能: 离子排斥率随 E_x 增强而迅速上升, 主要源于电场压缩了离子的有效跨膜通道, 从而抑制离子进入孔道; 相比之下, E_x 对水分子传输的影响主要表现为调控其偶极取向, 仅引起水通量的有限下降. 在不同形状纳米孔中施加 E_x 后, 十字形纳米孔展现出最高的水通量与离子排斥率, 表现出最优的综合脱盐性能. 总体而言, 十字形纳米孔能够在保持较高水通量的同时实现较高离子排斥率, 说明具有多路径水分子输运特征和局部受限离子迁移空间的孔结构, 有助于改善渗透率与选择性之间的权衡关系. 因此, 本研究说明, 通过几何结构与外电场的协同调控, 可显著优化纳米孔的分离性能, 为高效可控纳滤膜的设计提供了新思路.

参考文献

- [1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, Georgiadis J G, Marinas B J, Mayes A M 2008 *Nature* **452** 301
- [2] Schwabe K, Nemati M, Amin R, Tran Q, Jassby D 2020 *Nat. Sustain.* **3** 628

- [3] Gan Q M, Liu W Y, Xiao Q, Yang Z, Guo H, Elimelech M, Tang C Y 2025 *Nat. Sustain.* **8** 1190
- [4] Wang Z X, Feng D J, Chen Y M L, He D, Elimelech M 2021 *Environ. Sci. Technol.* **55** 10714
- [5] Noah N M 2023 *ACS Appl. Nano Mater.* **7** 18610
- [6] Mi B X 2019 *Science* **364** 1033
- [7] Yang Y B, Yang X D, Liang L, Gao Y Y, Cheng H Y, Li X M, Zou M C, Cao A Y, Ma R Z, Yuan Q, Duan X F 2019 *Science* **364** 1057
- [8] Zhou K G, Vasu K S, Cherian C T, Neek-Amal M, Zhang J C, Ghorbanfekr-Kalashami H, Huang K, Marshall O P, Kravets V G, Abraham J, Su Y, Grigorenko A N, Pratt A, Geim A K, Peeters F M, Novoselov K S, Nair R R 2018 *Nature* **559** 236
- [9] Shen J, Aljarb A, Cai Y C, Liu X, Min J C, Wang Y G, Wang Q X, Zhang C H, Chen C L, Hakami M, Fu J H, Zhang H, Li G X, Wang X Q, Chen Z, Li J Q, Dong X L, Shih K M, Huang K W, Tung V, Shi G S, Pinnau I, Li L J, Han Y 2025 *Science* **387** 776
- [10] Liu G Z, Guo Y A, Chen C L, Lu Y, Chen G N, Liu G P, Han Y, Jin W Q, Xu N P 2023 *Nat. Mater.* **22** 769
- [11] Yu F, Zhang X C, Yang Z Q, Yang P Y, Ma J 2022 *Environ. Chem. Lett.* **20** 633
- [12] Cohen-Tanugi D, Lin L C, Grossman J C 2016 *Nano Lett.* **16** 1027
- [13] Chen L, Shi G S, Shen J, Peng B Q, Zhang B W, Wang Y Z, Bian F G, Wang J J, Li D Y, Qian Z, Xu G, Liu G P, Zeng J R, Zhang L J, Yang Y Z, Zhou G Q, Wu M H, Jin W Q, Li J Y, Fang H P 2017 *Nature* **550** 415
- [14] Wu Y D, Jiang L, Wen L P 2023 *Mater. Today* **65** 189
- [15] Song Y C, Chen D D, Liu D M, Hu R, Zhang Y, Hu Y W, Song X D, Gao F, Xie Z H, Kang J, Zheng Z, Cao Y, Xiang M 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 56293
- [16] Wang Z, Li S, Zhang X K, Su J Y 2022 *J. Mol. Liq.* **366** 120241
- [17] Li S, Zhang X K, Dong X W, You X, Yuan B, Yang K 2026 *J. Am. Chem. Soc.* **148**, 3240
- [18] Xv Y W, You X, Tu W Q, Dong X W, Yuan B, Yang K 2025 *ACS Nano* **19** 37055

- [19] Liu H S, Zhou Q, Wang W, Fang F Z, Zhang J F 2023 *Small* **19** 2205680
- [20] Cohen-Tanugi D, Grossman J C 2012 *Nano Lett.* **12** 3602
- [21] Park H B, Kamcev J, Robeson L M, Elimelech M, Freeman B D 2017 *Science* **356** eaab0530
- [22] Wei Y S, Xu F D, Xu R, Li, X Y, Yan Y, Long R, Li N, Yuan B 2025 *Chem. Res. Chin. Univ.* **41** 643
- [23] Pan W Y, Cheng C Y, Niu J J, Yuan B, Yang K, Dong X W *Acta Phys. Sin.* 2025, **74**, 158701
- [24] Zhong J J, Alibakhshi M A, Xie Q, Riordon J, Xu Y, Duan C H, Sinton D 2020 *Acc. Chem. Res.* **53** 347
- [25] Xiao J, Zhan H L, Wang X, Xu Z Q, Xiong Z Y, Zhang K, Simon G P, Liu J Z, Li D 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 683
- [26] Fan J, Pan Y T, Wang H, Song F H 2024 *Appl. Surf. Sci.* **674** 160937
- [27] Noh Y, Smolyanitsky A 2025 *J. Phys. Chem. B* **129** 4851
- [28] Sarvestani A B, Chogani A, Shariat M, Moosavi A, Kariminasab H 2021 *J. Mol. Liq.* **339** 116749
- [29] Wang Y Y, Cao Z L, Farimani A B 2021 *NPJ 2D Mater. Appl.* **5** 66
- [30] Cao Z L, Markey G, Farimani A B 2021 *J. Phys. Chem. B* **125** 11256
- [31] Gopinadhan K, Hu S, Esfandiar A, Lozada-Hidalgo M, Wang F C, Yang Q, Tyurnina A V, Keerthi A, Radha B, Geim A K 2019 *Science* **363** 145
- [32] Razmkhah M, Ahmadpour A, Mosavian M T H, Moosavi F 2017 *Desalination* **407** 103
- [33] Hsu J P, Lin T W, Lin C Y, Tseng S 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 28139
- [34] Li S, Zhang X K, Liu Y Z, Su J Y 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 13245
- [35] Gouaux E, MacKinnon R 2005 *Science* **310** 1461
- [36] Doyle D A, Morais Cabral J, Pfuetzner R A, Kuo A, Gulbis J M, Cohen S L, Chait B T, MacKinnon R 1998 *Science* **280** 69
- [37] Xue M M, Qiu H, Shen C, Zhang Z Z, Guo W L 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 4815
- [38] Richards L A, Schafer A I, Richards B S, Corry B 2012 *Small* **8** 1701

- [39] Lu C H, Hu C Z, Chen Z B, Wang P Y, Feng F, He G Z, Wang F Y, Zhang Y Y, Liu J Z, Zhang X W, Qu J H 2023 *Sci. Adv.* **9** eadf8412
- [40] Corry B 2017 *MRS Bull.* **42** 306
- [41] Sint K, Wang B, Kral P 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16448
- [42] Peng J B, Cao D Y, He Z L, Guo J, Hapala P, Ma R Z, Cheng B W, Chen J, Xie W J, Li X Z, Jelinek P, Xu L M, Gao Y Q, Wang E G, Jiang Y 2018 *Nature* **557** 701
- [43] Zhang X K, Li S, Su J Y 2022 *Langmuir* **38** 10065
- [44] Gao H Q, Xu Q H, Wang J, Ning C, Liu Y Z, Xie Y N, Lu R F 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 258
- [45] Li S, Zhang X K, Su J Y 2024 *Langmuir* **40** 5488
- [46] Kovarik M L, Zhou K M, Jacobson S C 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 15960
- [47] Lin C Y, Ma T J, Siwy Z S, Balme S, Hsu J P 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 60
- [48] Li W B, Wu W F, Li Z J 2018 *ACS Nano* **12** 9309
- [49] Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiounk I V, Unocic R R, Veith G M, Dai S, Mahurin S M 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 459
- [50] Zhu F Q, Tajkhorshid E, Schulten K 2002 *Biophys. J.* **83** 154
- [51] Hess B, Kutzner C, van der Spoel D, Lindahl E 2008 *J. Chem. Theory Comput.* **4** 435
- [52] Nose S, Klein M L 1983 *Mol. Phys.* **50** 1055
- [53] Duan Y, Wu C, Chowdhury S, Lee M C, Xiong G M, Zhang W, Yang R, Cieplak P, Luo R, Lee T, Caldwell J, Wang J M, Kollman P 2003 *J. Comput. Chem.* **24** 1999
- [54] Chowdhuri S, Chandra A 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 9719
- [55] Zhou K, Xu Z P 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 27801
- [56] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
- [57] Grotz K K, Schwierz N 2022 *J. Chem. Theory Comput.* **18** 526
- [58] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, Darden T, Hsing L, Pedersen L G 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8577
- [59] Ou L, Chen H, Yuan B, Yang K 2022 *ACS Nano* **16** 18090
- [60] You X, Dong X W, Tu W Q, Yuan B, Yang K 2025 *ACS Nano* **19** 27930
- [61] Niu J, Dong X, Pan W, Yuan B, Yang K 2025 *Chem. Res. Chin. Univ.* **42** 244

- [62] Thomas J A, McGaughey A J H 2008 *Nano Lett.* **8** 2788
- [63] Tunuguntla R H, Henley R Y, Yao Y C, Pham T A, Wanunu M, Noy A 2017 *Science* **357** 792
- [64] Fang C, Lv F J, Huang D C, Su J Y 2020 *Desalination* **492** 114656

Coupled Regulation of Transmembrane Transport and Desalination Performance by Geometric Structure and Lateral Electric Field under Nanoconfinement

Zhikun Liu¹, Shuang Li^{1,2†}, Xinke Zhang^{1,2}, Bing Yuan³, Kai Yang^{1,2‡}

1. Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China
2. College of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China
3. Dongguan Institute of Materials Science, Chinese Academy of Sciences, Dongguan 523808, China

Abstract: Enhancing desalination performance in nanoporous membranes requires a fundamental understanding of how nanoscale geometry and external driving fields jointly regulate water and ion transport. In this work, atomistic molecular dynamics

simulations were performed to investigate the selective transmembrane transport of water molecules and ions through graphene nanopores with different geometries, including circular, triangular, rectangular, and cross-shaped pores. The effects of driving pressure and lateral electric field were systematically examined. The results show that water flux increases approximately linearly with pressure, whereas ion rejection decreases to some extent under higher pressure. Under the same pressure, nanopore geometry strongly affects transport behavior. Circular and cross-shaped nanopores exhibit higher water flux than triangular and rectangular pores, which is closely related to their distinct water occupation patterns and effective migration pathways inside the nanopores.

To further improve ion rejection, a lateral electric field was introduced perpendicular to the pressure-driven transport direction. The lateral electric field significantly suppresses ion permeation while only moderately reducing water flux. This difference originates from the distinct responses of water molecules and ions to the electric field. Ions are driven toward the nanopore edge, leading to compressed effective transmembrane pathways, enhanced ion-graphene interactions, and increased migration resistance. In contrast, water molecules are mainly affected through dipole reorientation, and their density distribution and migration pathways are less disturbed. Among the four nanopore geometries, the cross-shaped nanopore achieves the best overall desalination performance under the combined regulation of pressure and lateral electric field, maintaining relatively high water flux while achieving high ion rejection. These findings reveal the coupled roles of nanopore geometry and lateral electric field in regulating nanoscale selective transport, and provide theoretical guidance for the rational design of next-generation high-performance desalination membranes with non-circular nanopores and field-assisted separation strategies.

Keywords: graphene nanopores, lateral electric field, molecular separation, molecular dynamics simulation

This work is supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.12274307, 32230063, 22503061, 22303060, and 12347102), Guangdong Basic

and Applied Basic Research Foundation (Nos. 2023A1515011610 and 2023B1515120001), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20230470), China Postdoctoral Science Foundation (No. 2025M783420), and Jiangsu Funding Program for Excellent Postdoctoral Talent (No. 2025ZB660).

