

低维限域结构中水与物质的运输

张锡奇 闻利平 江雷

Water and mass transport in low-dimensional confined structures

Zhang Xi-Qi Wen Li-Ping Jiang Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 018801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182131

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20182131>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[螺旋上升对自激发锯齿型双壁碳纳米管振荡行为的影响](#)

Influence of helical rise on the self-excited oscillation behavior of zigzag @ zigzag double-wall carbon nanotubes

物理学报.2016, 65(14): 148802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.148802>

[铜基碳纳米管薄膜的制备及其强流脉冲发射特性研究](#)

Synthesis of CNT film on Cu and its intense pulsed emission characteristics

物理学报.2013, 62(15): 158801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.158801>

[石墨表面熔融硅的润湿行为研究](#)

Wetting behaviors of the molten silicon on graphite surface

物理学报.2017, 66(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036801>

[溅射 Al 对 AlN 的“润湿”与钎焊](#)

“Wetting” and brazing of AlN by sputtered Al

物理学报.2016, 65(8): 086801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.086801>

[固体表面液滴铺展与润湿接触线的移动分析](#)

Analyses of droplet spreading and the movement of wetting line on a solid surface

物理学报.2016, 65(1): 016801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016801>

## 专题: 水科学重大关切问题研究

## 低维限域结构中水与物质的输运\*

张锡奇<sup>1)</sup> 闻利平<sup>1)2)†</sup> 江雷<sup>1)2)3)‡</sup>

1)(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)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

3)(北京航空航天大学化学学院, 仿生智能界面材料科学与技术教育部重点实验室, 北京 100191)

(2018年12月4日收到; 2018年12月20日收到修改稿)

低维限域结构中水与物质的输运研究, 对于解决界面化学和流体力学中的遗留问题十分关键. 近年来, 研究人员采用分子动力学模拟和实验手段研究低维限域结构中水与物质的输运, 并将其应用于物质输运、纳米限域化学反应、纳米材料制备等领域. 本文从理论和实验的角度总结一维和二维纳米通道的水与物质输运, 介绍了本课题组提出的“量子限域超流体”概念, 并用于解释纳米通道中超快物质的输运现象; 在此基础上概述了一维纳米通道中的分子动力学模拟和水浸润性, 以及外部环境(如温度和电压)对限域结构中水浸润性的调控, 同时阐述了低维限域结构中的液体输运; 对二维纳米通道中的分子动力学模拟、液体浸润性以及液体输运进行了综述; 讨论了纳米通道限域结构在物质输运、纳米限域化学反应和纳米材料制备等领域的应用; 对低维限域结构中水与物质输运面临的挑战和前景进行了展望.

关键词: 低维限域结构, 纳米通道, 物质输运

PACS: 88.30.rh, 68.08.Bc, 89.40.Cc, 81.07.De

DOI: 10.7498/aps.68.20182131

## 1 引言

低维限域结构中水及物质的输运普遍存在于生命体系中, 比如, 树干中水的传递<sup>[1]</sup>、植物的光合作用<sup>[2]</sup>、生物水通道<sup>[3]</sup>和离子通道<sup>[4]</sup>、电鳗放电<sup>[5]</sup>等. 低维限域结构中水与物质输运的研究, 对于解决界面化学和流体力学中遗留的众多具有挑战性的问题至关重要, 并广泛应用于物质输运<sup>[6,7]</sup>、纳米限域化学反应<sup>[8-15]</sup>、纳米材料制备<sup>[16-18]</sup>等领域(见图1). 研究者们已经从实验研究和分子动力学模拟上对低维限域结构中水与物质的输运进行了研究<sup>[19-25]</sup>. 尽管当前实验技术发展迅速, 但仍然难以精确地操纵纳米限域流体<sup>[26,27]</sup>. 与此同时, 分子动力学模拟在理论上为研究纳米限域流体提供了可能, 甚至已经揭示出一些新的物理现象<sup>[28-30]</sup>.

用于限域结构中水与物质输运研究的低维纳

米通道包括一维的碳纳米管<sup>[31-34]</sup>、氮化硼纳米管<sup>[35,36]</sup>、聚合物纳米通道<sup>[37,38]</sup>、氧化铝纳米通道<sup>[39-42]</sup>、氮化硅纳米通道<sup>[43]</sup>, 以及二维的石墨烯<sup>[44-47]</sup>、云母<sup>[46-51]</sup>、金<sup>[46]</sup>、氧化石墨烯<sup>[52,53]</sup>、还原氧化石墨烯<sup>[54,55]</sup>纳米通道. 碳纳米管由于其优异的化学稳定性, 使其成为一维纳米通道中水与物质输运的理想研究对象<sup>[56,57]</sup>. 碳纳米管的尺寸是影响液体浸润性和物质输运性能的关键因素<sup>[58,59]</sup>. 一方面, 人们非常关注直径仅为几个纳米的通道内的液体流动, 这为观察限域效应引起的非连续流体行为提供了机会<sup>[60]</sup>. 对于碳纳米管中限域水而言, 在10 nm以下, 光滑的气-液界面被破坏, 连续的流体力学消失; 同时在直径为1—7 nm的碳纳米管中观察到水的反常现象<sup>[22,23]</sup>. 另一方面, 更多研究者利用直径大于10 nm的碳纳米管来提供更大的限域空间, 由于不经历非连续流体行为, 这些较大尺寸的碳纳米管被应用于液体输运和限域

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2017YFA0206900)和国家自然科学基金(批准号: 21625303, 51603211)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wen@mail.ipc.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

纳米材料制备 [61–65], 其中包括金属氧化物 [66–68]、金属盐 [69,70]、聚合物 [39–42] 和离子液体 [71,72] 等纳米材料的制备. 此外, 碳纳米管纳米通道的表面化学性质与微观结构可以很容易地进行修饰, 从而调控液体在通道表面的浸润性以及液体与碳纳米管内壁之间的相互作用 [73,74]. 在表面能和拉普拉斯压的共同影响下, 液体在可浸润的纳米通道中快速铺展, 相比而言, 液体在非浸润的纳米通道中倾向于收缩 [75].

经过二十多年的发展, 低维限域结构中水与物质运输的研究取得了巨大的进步, 但是在低维限域结构中流体行为方面仍存在许多挑战 [26,27], 其中最大的挑战是探索液体限域在纳米通道中非连续流体的物理来源 [59]. 随着纳米材料表征技术的进步, 例如原子力显微镜、表面力仪、超高分辨率光学显微镜、和频振动光谱仪等的出现, 将为理解低维限域结构中水与物质运输的机理提供有力的实验证据 [76–78]. 同时, 分子动力学等理论模拟的不断改进, 也将从理论上对实验结果提供支持 [79].

理解和控制纳米通道中物质运输和限域对于理论研究和实际应用均具有重要意义 [80,81]. 超流体现象首先由 Kapitsa 和 Allen 发现, 当温度低于 2.17 K 时, 液氦超流体形成 [82,83]. Kapitsa [82] 通过距离为 500 nm 的两个玻璃片间隙测量了液氦超流体的黏度, 表明其黏度比常压下降了 1500 倍, 比氢气的黏度小  $10^4$  倍. Allen 和 Misener [84] 通过研究液氦超流体通过不同内径的一维纳米通道, 发现流速随通道尺寸的减小而迅速增加. 当内径小于 100 nm 时, 流体的流速与压力和通道长度无关, 仅

依赖于温度 (见图 2 (a)). 这种具有零黏度的超流体以有序排列的氦分子进行运输, 而没有动能损耗. 一维限域条件下液氦超流体的起始温度随着纳米通道直径的减小而增加 [85] (见图 2 (b)).

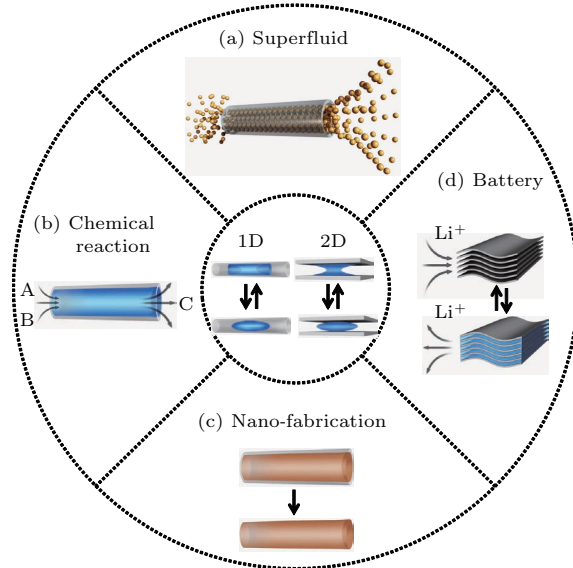


图 1 一维和二维限域结构中水与物质的运输及应用示意图 (a) 超快物质运输和分离; (b) 纳米限域化学反应; (c) 限域制备纳米材料; (d) 限域制备能源材料; 中间示意图为一维和二维限域结构中浸润性转变

Fig. 1. Schematic representation of mass transport and applications of 1D and 2D nanochannels: (a) Superfluid for ultrafast mass transport and separation; (b) nanoconfined chemical reaction; (c) fabrication of nanomaterials via confinement strategy; (d) 2D nanoconfined battery materials. The central schematic diagram represents non-wettable and wettable switch in 1D and 2D nanochannels.

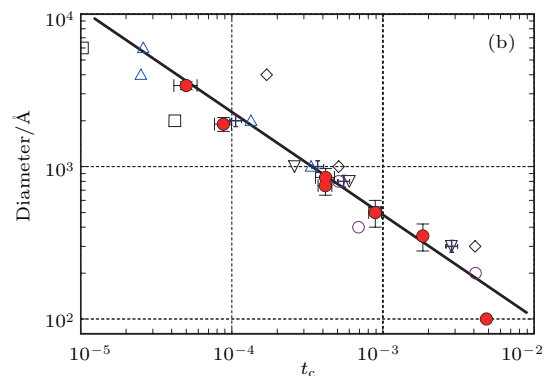
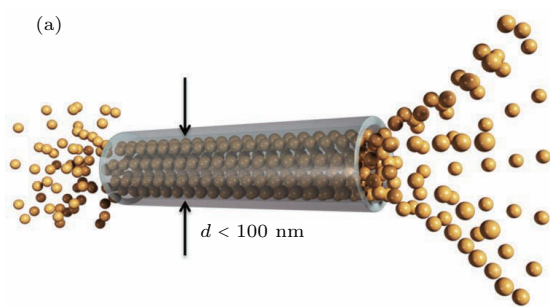


图 2 一维限域结构中的超流现象 (a) 直径小于 100 nm 的通道中, 液氦分子以有序的方式排列, 液氦流速与压力和通道长度无关, 仅依赖于温度; (b) 一维限域液氦超流体的起始温度变化, 表明其起始温度随着纳米通道直径的减小而增加

Fig. 2. Superfluid in 1D nanochannels: (a) Schematice representation of  $^4\text{He}$  superfluid transport through a channel with ordered  $^4\text{He}$  molecules stacking, in a channel with an intrinsic diameter below 100 nm, the  $^4\text{He}$  superfluid velocity is completely independent of the channel length and pressure, but is only dependent on the temperature; (b) the temperature shift of  $^4\text{He}$  superfluid onset for 1D confinements, indicating that the superfluid onset temperature increases as the diameter of nanochannels decreases.

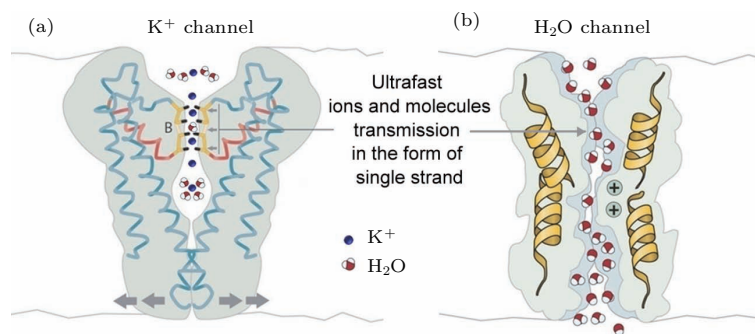


图3 在生物通道中存在超快的离子和水运输 (a) 生物K<sup>+</sup>通道每次通过两个K<sup>+</sup>离子, 中间含一个水分子; (b) 生物水通道以有序分子链方式运输水分子, 表现出QSF特征

Fig. 3. Existence of ultrafast ions and water transport in both biological and artificial ionic channels: (a) A biological K<sup>+</sup> channel contains two K<sup>+</sup> ions with a water molecule in the middle; (b) biological water channel comprises a strand of ordered water molecules, demonstrating the ultrafast transport is in a quantum way as QSF.

物质超快运输现象同样存在于生物离子通道中, 如每个离子通道在一秒钟内允许10<sup>7</sup>个离子的超快运输[86]. 从经典热力学理论来看, 通过具有离子选择性纳米通道的运输速度将非常缓慢, 这可以根据Hagen-Poiseuille方程进行预测[87]. 然而, 在生命体系中, 离子和分子的快速运输处于超流状态, 这是由精确量子化的流动引起的. 例如, 青链霉菌的K<sup>+</sup>纳米通道每次可通过两个距离为7.5 Å的K<sup>+</sup>离子, 中间包含一个H<sub>2</sub>O分子(见图3(a))[88,89]; NaK非选择性纳米通道每次仅允许一个水合Na<sup>+</sup>离子通过[90], 而在钙调蛋白中, 每个Ca<sup>2+</sup>通道同时结合两个Ca<sup>2+</sup>离子[91]; 另外, 水通道以有序分子链的方式运输水分子(见图3(b)). 这些现象表明物质超快运输是以单一离子或分子链的量子方式进行, 因此我们将生物纳米通道中离子和分子以单链的量子方式快速传输, 定义为“量子限域超流体(QSF)”[92,93]. 除了生物离子通道以外, QSF现象也存在于人工离子通道中[94-99], 如增大临界圆柱区域可提高离子通道的整流性能[100]; 直径为2 nm的亲水性纳米通道中质子迁移率比体相值提高4个数量级[101]. 在电化学储能中, 限域空间的超快离子运输使其可以快速充放电[102-105]; 在氧化石墨烯膜的纳米通道中离子的超快运输, 其速率比通过扩散运输的速率快数千倍[106], 均表现出离子的QSF特征.

Wu等[107]研究了在不同浸润性和尺寸下纳米通道中的水流速, 并对文献中53个分子动力学模拟和实验数据进行分析, 结果表明纳米通道界面区域的黏度与接触角成反比, 亲水纳米通道中的水黏度较大, 而疏水纳米通道中的水黏度较小. 他们同时证明了与体相水相比, 亲水纳米通道中水流速

可减小1个数量级, 而在疏水纳米通道中水流速可增加7个数量级(见图4(a)). 亲、疏水纳米通道水

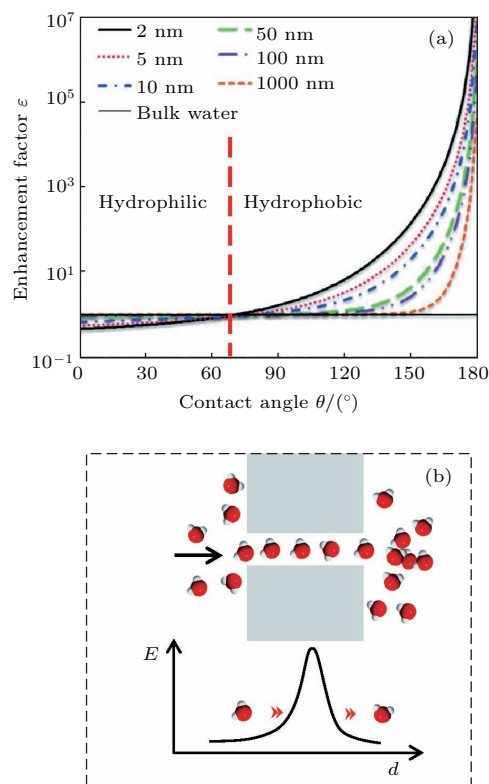


图4 人工一维限域结构中的超快水运输及“量子隧道流体效应” (a) 不同纳米通道直径的水流速增加系数与接触角的关系; (b) 水分子以有序分子链方式在通道中超快运输示意图, 以及由此提出的“量子隧穿流体效应”

Fig. 4. Ultrafast water transmission in artificial 1D nanochannels and the proposed “quantum tunneling fluid effect”: (a) The dependence of water flow enhancement factor of diverse nanochannel diameters on contact angle; (b) schematic representation of ultrafast water transport through the nanochannel with an ordered water molecular strand, and the proposed “quantum tunneling fluid effect”.

流量的巨大差异是由于水与纳米通道内壁相互作用强度的差异所造成, 相互作用越强, 受限水的分子运动所需的活化能就越大. 值得注意的是, 分析结果揭示了亲、疏水表面的界限为 $65^\circ$ , 这与本研究组之前报道的水浸润性本征值相一致<sup>[108,109]</sup>. 此外, 纳米通道尺寸的微小变化将对通道内部的水流速产生巨大影响, 尤其是直径小于10 nm的通道.

QSF概念可以进一步解释平行排列碳纳米管膜的超快水运输, 其运输速度比传统流体力学理论计算值高出4—5个数量级<sup>[87]</sup>. 应该注意的是, 碳纳米管具有允许水流进入的亲水端, 这在本研究组之前报导的理论模拟中已得到证实<sup>[110]</sup>. 同时, 从分子动力学模拟的角度来看, 疏水碳纳米管自发和连续填充水的行为被证明其具有一维有序水分子链结构(包含约五个水分子), 并且出现脉冲状水流<sup>[23]</sup>, 进一步为QSF概念提供了理论依据. 限域孔道内离子和分子的有序超流被视为“量子隧穿效应”, 该“量子隧穿效应”与“量子限域超流体”的周期相一致, 即“隧穿距离”(见图4(b)). 对于水通道, 隧穿距离的长度是水分子链. 对于 $K^+$ 通道, 隧穿距离的长度是两个 $K^+$ 离子, 中间含有一个水分子. 此外, 间距为1 nm的氧化石墨烯膜纳米通道中也存在水和有机溶剂的超快运输现象<sup>[111]</sup>, 表明二维氧化石墨烯纳米通道中的液体运输也存在QSF特征. 本研究组进一步通过二维超双亲的硅表面证明了QSF概念<sup>[112]</sup>, 在超双亲硅片表面存在亲水和疏水相间的纳米畴, 油(己烷)和水在其表面均实现超铺展. 量子限域超流体与纳米通道之间为零摩擦、无动能损耗状态, 如果流体与纳米通道相互作用较强、存在动能损耗时, 则难以形成超流体状态, 故量子限域超流体不能适用于所有的限域条件. 一般认为, 比较适用的限域尺寸为100 nm以内.

综上, 我们从实验研究和理论模拟上简要地介绍了低维限域结构中水与物质运输的研究以及面临的挑战性问题, 然后介绍了我们提出的量子限域超流体(QSF)的概念. 下文着重从以下几个方面介绍低维限域结构中水与物质的运输: 从分子动力学模拟出发讨论低维限域结构中水与物质的运输, 并总结一维限域结构中水与物质的运输的工作, 包括一维限域结构中水浸润性的温度和电压响应行为, 讨论一维限域结构中水与物质的运输, 以及二维限域结构中水与物质的运输; 综述低维限域结构在物质运输、化学反应和纳米材料制备等领域的应用; 结合QSF概念, 对低维限域结构中水与物质输

运和非连续流体行为的深入理解, 以及将QSF概念引入到化学和生物学领域做出展望.

## 2 一维限域结构中水与物质的运输

分子动力学模拟是研究一定数量“虚拟”原子或分子的运动和相互作用, 其准确度接近实验, 并且更容易在纳米尺度上进行<sup>[22]</sup>. 水在纳米尺度上的限域可在水分子之间形成强氢键, 并使液体在体相表面形成蒸气层<sup>[113]</sup>. Hummer等<sup>[23]</sup>利用分子动力学模拟研究疏水碳纳米管通过一维有序水分子链的方式自发和连续地填充水, 同时观察到水以脉冲状的方式进行运输. 碳纳米管内部形成紧密的氢键网络, 导致水流突然流动并引起周围水密度的波动. 尽管碳纳米管中氢键数量减少, 但纳米通道中仍具有显著的水流量, 在1.34 nm长的单壁碳纳米管中, 大约占据5个水分子(见图5(a)). 水和碳纳米管之间相互作用的微小变化将导致通道中水占有率的显著变化, 导致在纳秒级别上出现空和填充两种状态的转换. Hummer等<sup>[114]</sup>进一步通过分子动力学模拟研究渗透驱动的水分子通过六角形排列碳纳米管膜的运输行为. 模拟装置使用半透膜将纯水和盐溶液分隔在两个区间, 通过渗透作用将水流从水驱动到盐溶液区间. 他们揭示了纳米限域流体的几个独特性质. 例如, 观察到显著的纳米级热波动, 并导致随机水流; 在纳米通道入口和出口处的限域作用下出现无摩擦水流; 流体的超快流动, 每纳秒每根碳纳米管大约通过5个水分子, 与生物水通道相当. 这些现象无法通过传统流体力学预测, 因此被认为是具有QSF特征.

实验观察到的疏水碳纳米管中水自发填充与理论模拟的结果不一致, 这是由于通常限域作用会降低熵和键合能. Jung等<sup>[115]</sup>利用分子动力学模拟研究直径为0.8—2.7 nm的碳纳米管限域水的体系, 并从中提取熵、焓和自由能的数据. 尽管随着碳纳米管直径的改变, 限域效应发生了巨大变化, 但是纳米通道中水比体相中的水更为稳定. 结果分为三种情况: 较小直径的碳纳米管(0.8—1.0 nm)具有类似水蒸气的相态和最大的熵增; 中等直径的碳纳米管(1.1—1.2 nm)具有较低熵的冰相态; 较大直径的碳纳米管( $> 1.4$  nm)为体相水状态, 平移熵增加. 理论模拟进一步揭示了液态水的四面体结构, 这项工作提供了一种更好地理解碳纳米管中水浸润性和水运输的方法. 通过纳米通道的限域效应可以定性改变水的运动和取向. Mashl等<sup>[116]</sup>

利用分子动力学模拟发现在具有临界直径的碳纳米管限域作用下, 尽管氢键作用与体相水类似, 但是通道中水可以转变为冰的状态. 在直径  $\leq 8.6 \text{ \AA}$  的碳纳米管限域作用下, 水分子自发排列成有序的结构(见图 5(b)). 限域水处在一种固体和流体的中间状态, 同时有序水结构可能是通过氢键网络并以“质子线”的方式调控质子传导, 暗示了一种纳米级半导体开关的可能机理. 与此同时, Chaban 和 Prezhdo<sup>[117]</sup> 通过分子动力学模拟发现, 碳纳米管限域水大大增加了其沸点, 并且沸点以上温度的微小增长显著提高了碳管内部的压力. 直径为 2 nm 的碳纳米管中水沸点的增加, 可以通过毛细管理论解释, 但在更小直径的碳纳米管中, 毛细管理论的解释则存在较大的偏差. 在直径为 0.82 nm 的碳纳米管中, 限域水在相变温度以下形成冰状结构. 即使在相变温度以上, 仍然保留了大量有序度, 并从冰状相转变为准气相. 此外, Prezhdo 等<sup>[118]</sup> 在更

大温度范围内对直径为 1.49—4.20 nm 的碳纳米管中的水滴进行分子动力学模拟. 与体相水的行为相反, 限域水在较低温度下分解, 并产生很小的蒸气压. 分解温度以上的加热使得碳纳米管中蒸气压快速增长. 体相水和限域水在蒸发机理上的差异可以通过碳纳米管和水的相互作用进行解释. 首先, 水滴转变成吸附在碳管壁上的水分子膜, 该过程中的温度与碳管直径无关. 其次, 水在较高温度下突然产生巨大的蒸气压, 该温度取决于碳管的直径. 与 Hummer 等<sup>[114]</sup> 和 Jung 等<sup>[115]</sup> 报道的结果相反, Werder 等<sup>[24]</sup> 通过平行分子动力学模拟研究原始碳纳米管中限域水的行为, 发现碳管在室温下对水为非浸润性. 当碳管直径范围为 2.5—7.5 nm 时, 通过径向密度分布、径向氢键分布和接触角研究表明水滴最多包含 4632 个水分子, 不同直径碳管内壁的接触角为  $103^\circ$ — $109^\circ$ . 碳管与水的相互作用能  $\pm 20\%$  的波动不会改变界面的非浸润行为.

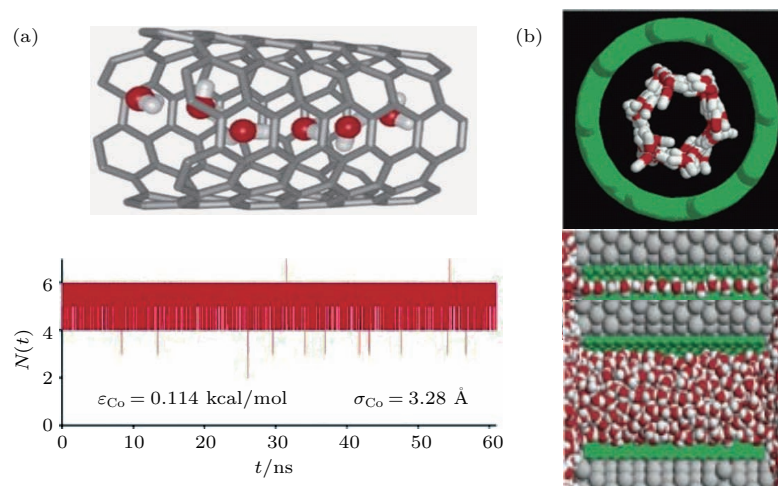


图 5 一维限域结构中的水运输的分子动力学模拟 (a) 碳纳米管内有有序水分子链结构; 碳纳米管通道内的水分子数与时间的关系, 每根碳管每纳秒占据 5 个水分子; (b) 直径为 8.6 Å 的碳管中水的横截面图; 直径为 3.1 Å 和 18.1 Å 的碳管中水分子的分布, 在小直径碳管中水分子以单链方式排列, 在大直径碳管中水分子无序排列

Fig. 5. Molecular dynamic simulations of water transport in 1D nanochannels: (a) Structure of the ordered hydrogen-bonded water chain within the carbon nanotube (CNT); water molecules number inside the CNT nanochannels dependent on time. The CNT is immediately filled by water, and maintains occupied by ca. five water molecules; (b) cross-sectional view of water confined in an 8.6-Å-diameter CNT with multicolumnar water structures (top); CNTs of different diameters of 3.1 Å and 18.1 Å filled with water molecules (down); in narrow CNTs, water shows a single-file arrangement, but in wider CNTs, it changes to disordered way similar to the bulk water.

在分子动力学模拟中, 通常通过改变 Lennard-Jones (LJ) 势能参数, 即势能阱深度和两物体间的距离, 来计算物理性质的改变. Mittal 等<sup>[119]</sup> 通过分子动力学模拟研究管径为 1.6 nm 的碳纳米管中碳原子和水中氧原子之间的相互作用, 发现中间区域存在一个狭窄过渡区, 碳纳米管内水流量随着相互作用强度的增加而急剧增加. 在此狭窄过

渡区, 水流运输从低水流量的疏水状态变成高水流量的亲水状态, 而随着相互作用增强, 碳纳米管变得更加亲水, 导致水流量下降. 由于水分子与碳纳米管内壁之间存在较强的相互作用, 直径较大的碳纳米管表现出更大的水流量变化. 此外, 水通量和平均水流量与平均停留时间的比值存在比例关系, 而与长度、直径或 LJ 参数无关. Majumder

等<sup>[87]</sup>和Holt等<sup>[120]</sup>将碳纳米管中水的超快输运归因于碳管内表面的光滑度. Joseph和Aluru<sup>[121]</sup>利用分子动力学模拟研究了直径为2.18 nm的碳纳米管中的水流,发现在Hagen-Poiseuille流量之上的水流速增加,来自于碳纳米管和水界面耗尽层的速度“跳跃”,界面处氢键和水取向显著影响水的流速. 对于同样具有光滑内壁结构但更为亲水的硅纳米管和氮化硼纳米管,水流量的增加程度大大降低. 这是因为与碳纳米管相比,它们没有指向内壁的游离O—H键,这将减少耗尽层的氢键数量,而管壁的粗糙度引起氢键网络增强并且导致没有显著的水流量增加. 在另一项工作中,Thomas和McGaughey<sup>[122]</sup>通过分子动力学模拟测定了压力驱动下直径为1.66—4.99 nm的碳纳米管中的水流速度,发现碳管的水流速度均大于体相的水流速度,随着碳管直径的增加,水流速度增加的倍数逐渐降低(433—47倍),水流速度的增加程度小于Holt等<sup>[120]</sup>和Majumder等<sup>[87]</sup>报道的实验结果(560—100000倍). 他们通过连续流体力学对此进行了解释,将其归因于流动面积的误差和存在不可控的外部驱动力(例如电场). 此外,Qiao等<sup>[123]</sup>使用非平衡分子动力学模拟研究了碳纳米管内水分子的输运行为. 由于纳米限域效应,碳纳米管内壁与水分子之间的剪切应力不仅与碳管直径有关,而且还强烈依赖于流体速度. 因此,随着碳管直径减小,限域水的黏度迅速减小,水流速随之增大. 并通过甘油中的纳米多孔碳压力诱导渗透实验验证了上述结果. Jiang等<sup>[110]</sup>通过分子动力学模拟设计了一种基于单壁碳纳米管的高效水过滤器,直径分别为0.81, 1.09, 1.36和1.63 nm. 其中碳管一端修饰亲水基团(—COOH),另一端修饰疏水基团(—CF<sub>3</sub>). 由于碳管中水分子偶极取向的改变,在纯水和电解质水溶液中均观察到直径为0.81 nm的碳管疏水段出现水密度的增加,直径为0.81和1.09 nm的碳管端口在离子渗透中具有较高的能垒. 这项工作表明碳管的不对称浸润性在水输运和分离领域具有极大的潜力.

纳米通道用于门控需要满足在不浸润和可浸润状态之间的可逆转换. 纳米通道内的中央疏水屏障区可以通过电浸润作用实现电压依赖的门控,利用电场作用改变纳米通道表面的浸润性. Sansom等<sup>[124]</sup>利用“计算电生理学”模拟证明了含有疏水门控的仿生纳米通道的电浸润行为,结果表明 $\beta$ -桶状纳米通道模型中的疏水门控可以通过在电场下

的电浸润打开,而不造成脂质双层的电穿孔. 电浸润使纳米通道的疏水端在电压诱导下发生水偶极子整齐排列,在离子进入纳米通道前,水分子优先打开并进入纳米通道. 如果允许跨双层电位的离子浓度梯度获得消散,则电浸润行为可逆,水将被排出,纳米通道恢复为去浸润状态. 电浸润过程可以通过纳米通道的半径和疏水门控的边界进行调控. 在极性溶剂例如水中,表面电荷的引入或电场的施加通常可以提高纳米通道的浸润性,这种现象在宏观体系中较好理解. 为此,Bratko等<sup>[125]</sup>通过分子动力学模拟研究了电场诱导烃类纳米孔填充水的热力学,并证明电场方向和极性对表面浸润性具有显著影响. 结果表明在模拟类烃平面限域中发生电场诱导的疏水到亲水的转变,亲、疏水交叉区域可通过液体限域铺展的表面自由能进行量化. 当在垂直方向施加电场时,界面水分子定向极化和角度偏好之间的竞争导致不对称的浸润性. 为了深入理解带电碳纳米管中单列水分子的输运行为,Lu<sup>[126]</sup>通过分子动力学模拟研究了带正电或负电的碳纳米管,发现与原始碳纳米管相比,带电碳管由于静电相互作用更有利于水的填充和输运. 带电碳管内的水分子链表现出双极性质,水偶极子平行于 $z$ 轴,并且指向带负电的碳管中心,同时远离带正电的碳管中心. 水偶极子仅在碳管中间区域发生翻转,从而促进水的流动. 带负电的单壁碳管通过提高碳管内部水分子间的氢键作用,将单列水分子链转换成“连续”模式,使水输运加快.

限域制备纳米材料是纳米通道的重要应用之一,纳米限域作用同时改变了纳米通道和客体分子的物理和化学性质. 离子液体和非极性碳纳米管是截然不同的材料,Chaban和Prezhdo<sup>[127]</sup>借助分子动力学模拟研究了在363 K及更高温度下,高黏度的离子液体可自发地快速穿过直径为1.36—2.98 nm的碳纳米管. 即使限域的离子液体中包含专有离子,碳纳米管中的高黏度离子液体的离子扩散速度依然增加了5倍,相比而言,乙腈的扩散速度降低,水的扩散速度稍微增加. 填充过程中的温度效应表明熵起到至关重要的作用. 由于外部压力在填充过程中不起重要作用,因此填充过程取决于内部能量. 尽管碳纳米管内部的能量增加,但在限域条件下的离子扩散速度仍然超过了体相中的离子扩散速度. Schebarchov和Hendy<sup>[128]</sup>则提出一个简单的模型,证明了拉普拉斯压力和液滴表面张力可能导致碳纳米管对非浸润性的熔融金

属纳米粒子的毛细吸收. 当接触角小于  $130^\circ$  时, 熔融金属纳米粒子几乎被立即吸收; 当接触角约等于  $132^\circ$  时, 熔融金属纳米粒子表现出略微延迟的毛细吸收以及弯月面的波动; 而当接触角大于等于  $133^\circ$  时则没有发生液滴的毛细吸收. 该结果对于理解金属催化剂粒子在碳纳米管中的生长具有重要意义, 并且为制备金属/碳纳米管复合材料提供了新方法.

环境扫描电子显微镜 (ESEM) 可原位动态地研究碳纳米管内部水的冷凝、蒸发和输运等过程, 并可直接观察化学气相沉积制备的碳纳米管中液体的弯月面. Gogotsi 等<sup>[129]</sup> 通过接触角的测量证明化学气相沉积制备的碳纳米管是亲水的, 接触角范围在  $5^\circ$ — $20^\circ$ . 图 6(a)—(e) 的 ESEM 照片描述了在  $4^\circ\text{C}$  的恒定温度下随压力变化的弯月面形状和尺寸的变化情况, 表明碳纳米管内的弯月面是不对称的. 碳纳米管中纯水的动态流体实验表明, 界面动力学和弯月面的复杂形状主要受纳米通道直径控制, 而与内壁结构、流体成分和压力无关. 在 ESEM 中观察到的碳纳米管中水界面与水热法制备的碳纳米管 (内径为  $50$ — $100$  nm) 中液体界面类似, 其中液体为高压  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{CH}_4$  流体 (见图 6(f)). Gogotsi 等<sup>[130]</sup> 利用透射电镜 (TEM)、电子能量损失谱 (EELS)、能量色散谱 (EDS) 观察到在  $2$ — $5$  nm 直径的封闭多壁碳纳米管内的限域水的动力学行为, 并通过温度控制观测了限域尺度内的液-气相转换. 实验结果同时表明, 限域在类似碳纳米管的超细纳米通道中的水, 其液体迁移率与宏观状态下的水相比具有更大的阻碍. Ohba<sup>[131]</sup> 利用 X 射线衍射 (XRD) 技术观测尺寸依赖的碳纳米管内的水结构, 证明在  $2$ — $3$  nm 的限域空间中形成了类冰团簇. Kolesnikov 等<sup>[132]</sup> 利用中子散射技术对嵌在单壁碳纳米管内的准一维水分子进行研究, 指出纳米管内的水具有柔性氢键、非谐性分子间势和大的运动振幅等特征. 众所周知, 由于流体分子和纳米通道中原子之间的强相互作用, 纳米限域的流体与体相中的流体表现极为不同. 最近, Takahashi 等<sup>[133]</sup> 利用 TEM 将水限域在直径为数十纳米的亲水性开口碳纳米管内, 并观察到在碳管内表面上黏附着  $1$ — $7$  nm 厚的水膜, 即使在高真空下也保持稳定. 该水膜的超稳定性归因于碳管曲率、纳米级粗糙度和限域效应, 导致水的蒸汽压较低并抑制其蒸发. 有趣的是, 由于延伸的水弯液面的分子相互作用, 研究者发现在碳纳米管内保持稳定的厚度为  $3$ — $20$  nm 的悬浮超薄水膜, 该膜

厚度比先前文献报导的临界膜厚度 (约  $40$  nm) 小了一个数量级<sup>[134]</sup>. 为了研究碳纳米管中水的浸润性, Lindsay 等<sup>[32]</sup> 构建了一个单壁碳纳米管场效应晶体管作为连接两个流体容器的纳米流体通道, 通过测量碳纳米管的电学信号来判断分析物质是否浸润碳纳米管. 当水浸润碳管内部纳米通道时晶体管导通, 而外表面的浸润却不使其导通. 结果表明, 碳管内部水产生大的偶极电场, 引起碳管和金属电极的电荷极化, 并使碳管的价带发生偏移. 这项工作提供了一种使用碳管纳米通道作为传感表面来研究纳米级的水行为, 甚至分析单个分子的新方法.

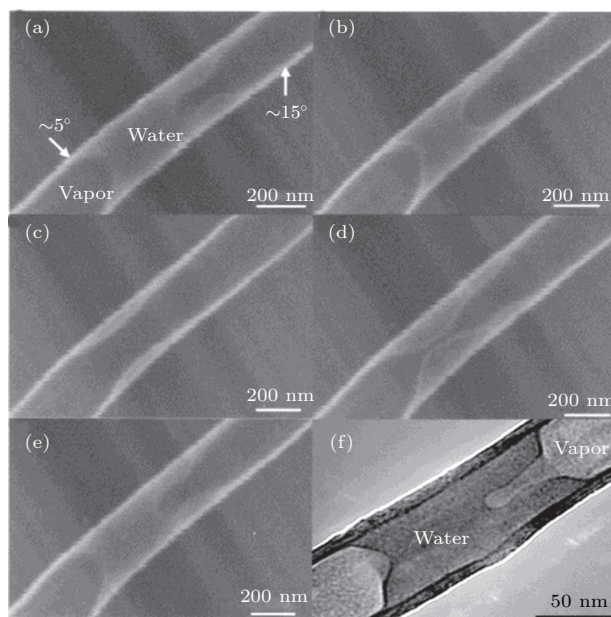


图 6 碳纳米管通道中水在不同蒸汽压下的弯月面 ESEM 照片 (a) 5.5 Torr; (b) 5.8 Torr; (c) 6.0 Torr; (d) 5.8 Torr; (e) 5.7 Torr, 水接触角为  $5^\circ$ — $20^\circ$ , 表明碳管内部为亲水性; (f) 封口碳管中水在一定蒸汽压下的液面形状

Fig. 6. ESEM images illustrate the dynamic water behavior inside the carbon nanotube, the meniscus shape changes when the water vapor pressure in the channel is varied (a) 5.5 Torr, (b) 5.8 Torr, (c) 6.0 Torr, (d) 5.8 Torr, and (e) 5.7 Torr, indicating the inner channel is hydrophilic with water contact angles of  $5^\circ$ — $20^\circ$ ; (f) TEM image represents similar water tap shape in a CNT with closed ends under pressure.

碳纳米管的疏水内表面是研究纳米限域界面水浸润性变化的理想体系. 通常, 升高温度可导致纳米通道中水的浸润性从亲水向疏水状态转变. Wu 等<sup>[20]</sup> 研究了温度从  $22^\circ\text{C}$  降低到  $8^\circ\text{C}$  时的疏水向亲水转变, 并通过核磁共振证明单壁碳纳米管中的水吸附. 他们发现碳管中水的分子重新取向减慢, 并证明疏水性纳米通道界面水的疏水-亲水

转变敏感地依赖于温度. 由于限域界面水在离子通道等生物系统中普遍存在, 因此温度诱导的水浸润性变化可能与生物体系中的一些现象有关. 另外, Gogotsi 等<sup>[33]</sup>报道了一维纳米通道中温度诱导水浸润性的变化, 他们通过 TEM 对水热法制备的多壁封口碳纳米管进行纳米限域水的原位观察, 发现碳管纳米通道的可浸润性及通道中的水流动性. 当限域水足够大时, 通过电子束持续加热可观察到复杂的液体浸润行为. 加热过程导致限域水从体积收缩转变成界面变形及沿管轴线的液体膨胀, 随加

热温度进一步升高, 水滴的两个尖端悬浮于碳管中间; 当温度高于临界点时, 限域水滴发生破裂并形成薄膜在通道内壁铺展开 (见图 7). 通过晶格边缘成像发现碳管内壁和相邻液体之间的相互作用极强. Maniwa 等<sup>[135]</sup>利用变温核磁共振光谱 (NMR) 技术观测在碳纳米管中的 H<sub>2</sub>O 和 D<sub>2</sub>O 的动力学行为, 结果表明在 220 K 以上, 水表现出常规的液态; 低于 220 K, 水表现出长程有序行为; 当温度降到 120 K, 几乎所有的质子被固定在其原子位点, 即所谓的冰纳米管长程有序结构.

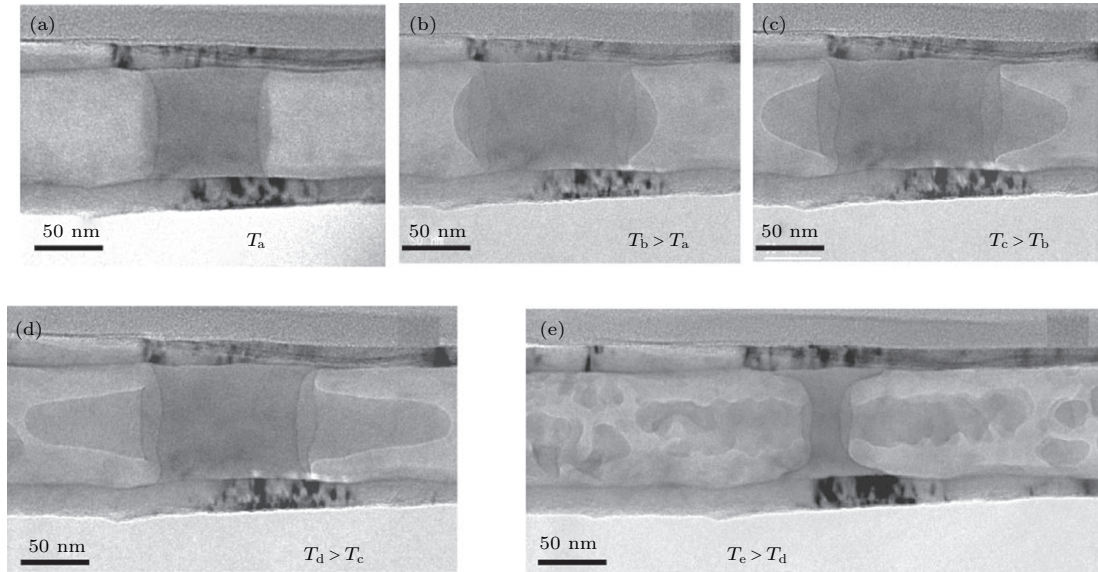


图 7 碳纳米管中水在电子束加热下的状态 (a) 初始亲水状态; (b), (c) 水膨胀为疏水状态, 同时气体在高压下溶解到液体中; (d) 轴线方向水被拉长; (e) 水滴破裂并形成薄膜

Fig. 7. Complex behaviors of water in CNT by heating with an electron beam: (a) Initial hydrophilic state; (b), (c) water expansion to hydrophobic state along with gas dissolution into the liquid at high pressures; (d) generation of two water tip ends along the axis; (e) water disintegration and generation of a thin water film.

调控疏水纳米限域结构水浸润性的另一种方式是改变电压. 迄今为止, 仅有少数关于调控疏水性纳米通道水运输的报道, 而且均使用疏水分子进行修饰<sup>[38,136]</sup>. 相比而言, 通过静电荷调控纳米通道水浸润性更为简单有效. 通常, 增加电压可导致纳米通道中的水浸润性从疏水向亲水状态转变. Jiang 等<sup>[37]</sup>报道了直径小于 10 nm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 纳米通道在静电作用下的水浸润性转变 (见图 8 (a)). 他们通过调控表面电荷密度和外部电场, 产生汽相和液相转变, 实现从浸润的导电状态到非浸润的绝缘状态的可逆变化 (见图 8 (b)). 图 8 (c) 为直径小于 10 nm 的单个 PET 纳米通道的扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 在不同 pH 值下 PET 纳米通道表现出电压诱导的可逆浸润性开关特性, 在 pH = 7 时, 纳米通道处于临界

状态, 改变电压可实现亲水和疏水状态的可逆切换 (图 8 (d)). 这项工作表明, 电压调控在海水淡化、液体门控和药物输送领域具有潜在应用. 具有疏水内壁的纳米通道可以作为水、离子和其他中性物质的门控体系. Siwy 等<sup>[38]</sup>研究了单个疏水性 PET 纳米通道可通过跨膜电势实现可逆的浸润性转变. 疏水性纳米通道通过 (三甲基甲硅烷基) 重氮甲烷进行修饰, 当在 PET 膜上施加电压时, 纳米通道被水浸润并引起离子运输, 处于导电状态; 当去掉电压后, 纳米通道转变成非浸润状态. Wen 等<sup>[137]</sup>进一步设计了由偶氮苯衍生物改性的功能化疏水 PET 纳米通道, 通过光和电场对离子运输进行调控, 并成功控制纳米通道的浸润性转变. 施加可见光和  $\beta$ -环糊精的共同作用可获得亲水纳米通道, 而施加 UV 光释放  $\beta$ -环糊精后可获得疏水纳米通道. 当施

加的电场高于临界电压时, 水的弯月面由于静电相互作用而弯曲, 并导致纳米通道转变为亲水状态, 而通过干燥纳米通道后可恢复到疏水状态. 这项工作进一步验证了水的本征浸润接触角为 $65^\circ$ , 这与之之前文献报道的数值一致<sup>[108,109]</sup>, 并为研究纳米限域水和调控水行为提供了新方法. Smirnov等<sup>[43]</sup>则构建了一种基于氮化硅膜的新型纳米通道, 并证明纳米通道在疏水修饰后可用作电压门控离子通道. 施加电压引起纳米通道的浸润性转变, 其中电导率发生3个数量级的变化, 从而使水和其他电解

质通过通道. 当施加适当的电压, 纳米通道可实现亲疏水转变, 但是施加电压过大, 将导致浸润性的不可逆转变. 此外, Giapis等<sup>[21]</sup>将碳纳米管中水的电浸润拓展到单壁碳纳米管中汞的电浸润. 在施加电压后, 汞表面同性电荷的相互排斥降低了表面张力, 当施加电压达到临界值时, 汞浸润并填充碳纳米管形成连续的金属纳米线. 分子动力学模拟进一步证实了汞在碳纳米管中的电浸润过程. 这项工作表明, 碳纳米管中的电浸润为研究纳米流体输运和低熔点金属纳米线的制备提供了机会.

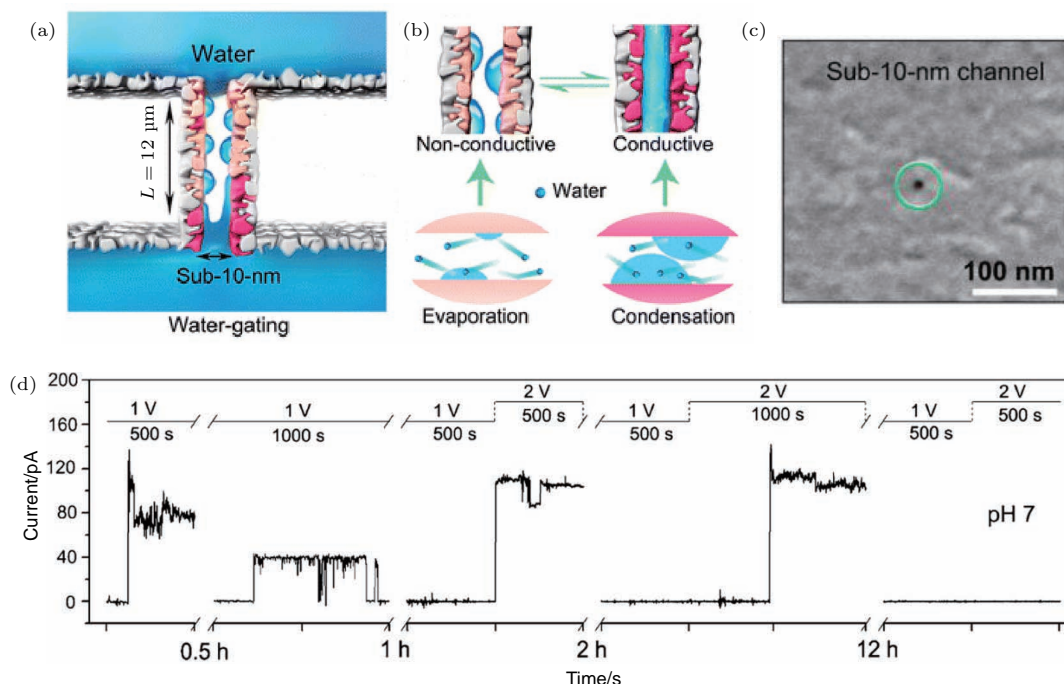


图8 一维限域结构中水状态的调控 (a) PET纳米通道通过表面电荷密度智能调控水开关侧视图; (b) 导电和绝缘状态下的水蒸发和冷凝机理示意图; (c) 直径小于10 nm的PET通道SEM照片; (d) 当pH = 7, 带负电荷的纳米通道可通过电压调控疏水和亲水状态的转变

Fig. 8. Voltage-induced water wettability change in 1D nanochannels: (a) Lateral view of the smart water gating schematic diagram, which can control the surface charge density in the PET nanochannel; (b) schematic representation of conductive and non-conductive states, water evaporation and condensation mechanism; (c) SEM image of a PET nanochannel with diameter of sub-10 nm; (d) At pH 7, the negatively charged nanochannel with a low density can be reversibly switched between hydrophobic and hydrophilic states by the voltage.

分子动力学模拟表明, 由于接近无摩擦的碳管界面, 液体以极高的速度进行输运<sup>[23,121-123,126,127]</sup>, 这些结果引起了人们对碳纳米管膜极大的研究兴趣, 并用于纳米过滤和能量收集<sup>[106,138-140]</sup>等. 尽管如此, 纳米限域液体运输的确切机理尚不清楚, 已报道的实验结果并没有给出令人满意的解释<sup>[141,142]</sup>. 为实现液体的高速输运, Majumder等<sup>[87]</sup>制备出一种聚苯乙烯包覆平行排列的直径约为7 nm的多壁碳管薄膜, 并测量在常压下通过该薄膜的水和各种溶剂的流速. 他们发

现所测量的流速比传统流体穿过直径为7 nm的孔的速度快4—5个数量级. 与传统流体动力学的预测相反, 流速不随黏度增加而降低, 而是随着流体亲水性的增加而增加. 他们将流体高速流动归因于碳管内壁的内摩擦表面. 随后, Holt等<sup>[120]</sup>制备了氮化硅包覆平行排列的直径小于2 nm的碳管薄膜, 发现所测量的水流速比传统流体动力学模型的计算值超出3个数量级, 并且与分子动力学模拟相一致. 他们解释超快水流速是由于在碳纳米管内的限域空间中形成了有序的水纳米线. 但目前还

不清楚分子动力学提出的机理是否可以解释在更大直径碳纳米管中观察到的水高速流动,而且不能简单通过碳管内壁的无摩擦表面来解释水流速的增加.尽管孔径较小,但这些碳管薄膜的水渗透性比商业化的聚碳酸酯膜要高出几个数量级.为了准确测量单根碳纳米管的水渗透性, Bocquet 等<sup>[26]</sup>通过使用直径为15—50 nm 的碳管插入玻璃毛细管后进行密封,来构建纳米流体实验装置并研究其流体动力学.玻璃毛细管尖端的碳纳米管连接两个流体容器,然后施加压力 $\Delta P$ 到毛细管上,并在显微镜下通过示踪粒子的运动确定水流速(见图9(a)).这种通过单根碳纳米管测定水流速的方法具有极高的灵敏度,揭示了碳管中极大半径依赖的表面滑移,而在氮化硼纳米管中则没有滑移(见图9(b)和图9(c)),这表明固-液界面的原子尺度的细微差别将导致水流速的巨大差异.这一实验结果可以解决先前报道的限域水流速存在巨大差异的争论<sup>[87,120,143]</sup>,并证明碳管中水流速随直径的增大而减小. Quirke 等<sup>[144]</sup>报道了气相沉积法制备的无

定型碳纳米管限域水流速增大的现象.碳纳米管具有较大的内径( $43 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ ),与理论预测相比,水、乙醇和癸烷的流速增强了45倍.他们将水流速的增大归因于纳米通道的内壁结构,以及流体分子与通道内部碳表面之间的相互作用.纳米通道内壁包含H, OH和COOH等化学结构,可能影响流体的行为.随着通道直径减小到纳米尺度,碳管内壁和流体分子之间的相互作用占主导地位.此外, Liu 等<sup>[145]</sup>测量了单根超长碳纳米管中水的输运速度,发现对于直径为0.81—1.59 nm的碳管,水流速增加倍数为882—51.虽然水流速增加倍数明显小于Majumder 等<sup>[87]</sup>和Holt 等<sup>[120]</sup>报道的结果,但在纳米尺度下,增大的水流速仍然明显高于传统流体.他们将水流速的增加归因于通道内壁的原子级平滑度、水和通道内壁的弱相互作用以及碳管限域的单列水分子输运,同时发现随着碳管直径的减小,水流速并没有单调增加,而是在0.98—1.10 nm附近存在水流不连续区域,可能由于限域作用导致的氢键网络结构变化所引起.

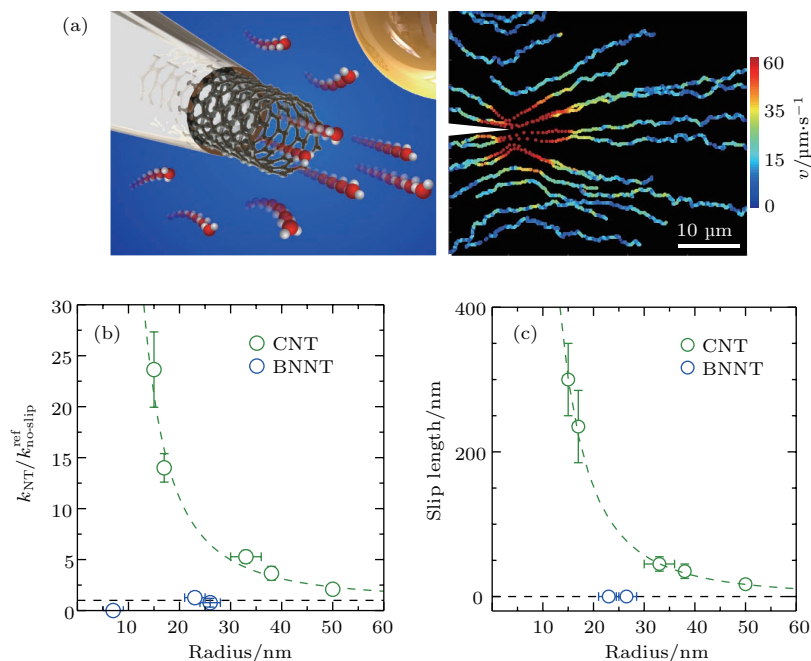


图9 一维限域结构中水运输 (a) 碳纳米管插入玻璃毛细管示意图,以及通过示踪粒子显示从碳管流出的水流轨迹;(b) 单根碳纳米管和氮化硼纳米管中水渗透速度与纳米管半径的关系;(c) 单根碳纳米管和氮化硼纳米管中水滑移长度与纳米管半径的关系

Fig. 9. Water transport in 1D nanochannels: (a) Schematic representation of a CNT protruding from a glass channel inlet, the water molecules flow emerging from the CNT is traced by the particles; (b) water infiltration and (c) slip length of single BNNT and CNT, revealing particularly large water infiltration and radius-dependent slip length in CNT, but no slippage in BNNT.

在生物体内,离子运输在细胞过程中起着重要的作用,可以通过限域孔道调控离子输运行为. Wen 等<sup>[146]</sup>报道了基于 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 离子的仿生纳

米通道用于离子运输,当离子通道结合特定的碱金属阳离子时形成带正电荷的配合物,由此产生的表面电荷、浸润性和有效孔径的变化,使得仿生纳

通道可实现可逆开关. Wen等<sup>[147]</sup>进一步制备出一种同时具有离子门控和离子整流的智能纳米流体二极管,其开关特性可以通过碳酸盐离子调控通道的浸润性和电荷分布,器件开关比高达5000,整流比高达27. Noy等<sup>[148]</sup>报道了直径为0.8 nm的碳纳米管孔蛋白通道的水透过率比生物水通道或直径为1.5 nm的碳纳米管高出一个数量级,同时碳纳米管孔蛋白通道可以阻止高于海水盐度下的阴离子传输,并且可以调控其离子选择性作为可逆切换的离子二极管,这些性质使其成为具有前景的膜分离材料. Pennathur和Santiago<sup>[149]</sup>则使用荧光显微镜及高速CCD观察在纳米通道内中性和带电荧光分子的电动传输规律. Hou等<sup>[150]</sup>制备了一类新型的人工合成单分子通道用于质子传输,通道可以

在弱酸性环境下工作,同时具有六亚甲基连接体的两个二聚通道表现出比天然质子通道更高的通道活性.

### 3 二维限域结构中水与物质的输运

二维纳米通道在润滑、纳米流体、生物体系和化学反应等领域具有重要应用并且备受关注<sup>[151-155]</sup>. 当液体被限域在二维纳米通道中,有效剪切黏度增加,弛豫时间延长,在较低剪切速率下出现非线性响应,这些性质不同于体相液体的性质<sup>[156]</sup>. 而且,二维纳米通道中的限域水( $\approx 2$ )表现出比体相水( $\approx 80$ )小得多的介电常数<sup>[157]</sup>.

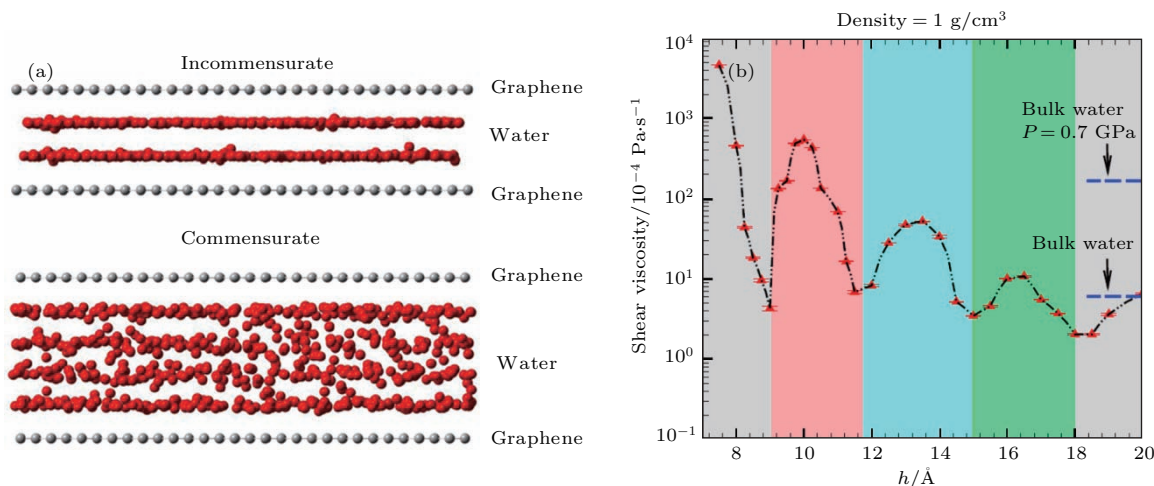


图10 二维限域结构中水输运的分子动力学模拟 (a) 双层石墨烯限域水的侧视图; (b) 双层石墨烯纳米通道中限域水的剪切黏度与距离 $h$ 的关系,当 $h$ 减小时,剪切黏度不仅迅速增强,而且表现出明显的振荡

Fig. 10. Molecular dynamic simulations of water transport in 2D nanochannels: (a) Side view images of confined water between two graphene layers; (b) shear viscosity variation of confined water in the nanochannels between two graphene layers at a distance of  $h$ ; when the  $h$  decreases, shear viscosity not only rapidly enhances under confinement, but also displays large oscillations.

通过疏水纳米通道的水流速增加,通常被描述为具有较大的滑移长度,对应于水的黏度. Neek-Amal等<sup>[44]</sup>利用反作用力场势和平衡态分子动力学模拟研究了两个石墨烯层之间的水结构和剪切黏度对通道尺寸的依赖性(见图10(a)),发现水黏度和流速明显受到纳米通道中限域水的层状结构的影响,其中通道尺寸为2 nm. 值得注意的是,水的剪切黏度随限域平面之间距离的变化而发生振荡(见图10(b)),其原因在于水分子的相互作用、限域表面的疏水性和氢键作用. 这种黏度和滑移长度的振荡在二维纳米通道的研究和应用中具有重要意义. Li等<sup>[45]</sup>通过分子动力学模拟,研究了限

域在两个石墨烯平面之间Cu液滴的浸润性和自发合并行为. 在石墨烯限域下的Cu液滴表现出三种状态:未脱离、半脱离和完全脱离,取决于通道的高度. 接触角范围在125°—177°,接触面积半径为12—80 Å. 随着通道高度的增加,接触角增大,液固界面处的接触面积相应减小. 例如,在两层石墨烯限域下,当通道高度为10 Å时,接触角为125°,而高度增加至55 Å时,接触角随之增加至147°,表明限域空间的浸润性和高度之间存在密切关系. 分离的Cu液滴的移动时间与通道高度呈线性关系. 在石墨烯限域两个Cu液滴的情况下,液滴自发地合并成更大的液滴,液滴合并时间和最终位置受到石

墨烯表面结构和通道高度的影响. 这项工作揭示了液滴浸润性调控的可能性以及在金属液滴喷雾、液滴反应器和喷墨打印中的潜在应用<sup>[158,159]</sup>. 此外, Leng 和 Cummings<sup>[50]</sup> 利用分子动力学模拟研究了在一个大气压和 298 K 下两个云母表面之间水化层的限域和流动性, 测定限域距离为 0.92—2.44 nm 的几种水化层的剪切黏度的牛顿平台, 表明在距离为 2.44, 1.65, 0.92 nm 时, 剪切黏度与体相水黏度的比值分别为 2, 3, 84. 限域水化层的形成与限域作用下水分子的旋转动力学和快速平移扩散有关. 理论模拟表明没有黏性滑移不稳定性, 并且没有束缚水化层来维持有限的剪切应力. 此外, Fang 等<sup>[160]</sup> 通过原子分子动力学模拟研究了限域在两个疏水石墨层之间的离子液体 (1, 3-二甲基咪唑氯化物) 双分子层的液-固转变, 发现离子液体在约 1.1 nm 的限域距离下出现明显和剧烈的相变, 形成具有不同氢键网络的固体相, 使熔点温度比块状晶体提高了 400 K 以上. 在新的相态中, 每个阳离子被三个相邻的阴离子包围, 并且在阳离子之间存在强烈的  $\pi$ - $\pi$  相互作用.

理解二维纳米通道中的水浸润性和流动性对于设计锂离子电池的纳米级复合电极以及提高其效率和寿命具有重要意义. Moeremans 等<sup>[46]</sup> 利用表面力仪定量地研究了锂离子电池电解质对云母-石墨烯、云母-云母和云母-金的纳米通道的初始浸润行为. 在云母-云母和云母-金体系中, 纳米通道不能被电解质浸润. 而云母-石墨烯表面之间迅速形成 1.3 nm 厚的界面液膜, 证明电解质快速浸润石墨烯表面, 这归因于石墨烯层和电解质分子之间的物理化学相互作用. 该工作同时揭示了电解质分子层状结构的存在, 而水的存在会阻碍电解质的移动. Klein 等<sup>[48]</sup> 研究了弯曲云母表面之间的水限域, 并观察到在限域通道的尺寸为  $3.5 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$  至  $0 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$  范围内, 水的有效黏度与其体相值接近. 而有机溶剂的行为与水明显不同, 当限域通道小于 5—8 个分子层的特定距离时, 其黏度显著增加. 有机溶剂和水具有不同的固化机理. 对于有机溶剂, 随着限域程度的增加, 它们在热力学上趋向于凝聚成具有类固体的有序相. 对于水, 限域作用抑制了高度取向的氢键网络形成, 防止其形成固体相而保持体相水的状态. Klein 等<sup>[49]</sup> 进一步研究了在仿生压力和盐浓度下云母表面之间盐水溶液的剪切力, 发现限域水分子保持了体相水的剪切流动性特征, 即使在限域纳米通道尺寸降低至

$1.0 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$  时也是如此. 他们将这种体相水流动性归因于限域效应和流动水分子与水化层的分子交换. 在仿生压力和盐浓度下的水流动性对于在生物体系中限域条件下的电解质行为具有显著影响.

二维纳米通道的快速水输运对于过滤和分离材料的设计尤为重要, 这归因于在分子尺度的限域下的超快流动性. 对于氧化石墨烯分离膜, 水分子的渗透通道主要是由于氧化石墨烯薄片的  $\text{sp}^2$  区域之间相互堆叠, 从而形成光滑的二维纳米通道网络, 而片层中间和边缘的氧化区域却由于与水分子之间的氢键作用趋于形成团簇, 不利于水分子的渗透. 氧化石墨烯凭借其本征的可供水分子低摩擦流动的二维纳米通道和丰富的可供客体分子修饰或复合的含氧官能团网络, 能够对溶液中的分子和离子及气体混合物表现出优异的选择性. Geim 等<sup>[52]</sup> 利用亚微米厚氧化石墨烯膜用于超快水输运, 而对其他液体, 蒸汽和气体完全不渗透. 他们通过 Hummer 方法将氧化石墨烯在超声下分散在水中形成稳定的微晶悬浮液, 然后通过喷涂或旋涂获得氧化石墨烯膜 (见图 11 (a)). SEM 照片表明氧化石墨烯膜具有明显的层状结构 (见图 11 (b)). X 射线结果表明氧化石墨烯膜中纳米通道约为 1 nm. 通过测量由 1 mm 厚氧化石墨烯膜覆盖金属容器的蒸发速率来确定膜的渗透性, 发现通过氧化石墨烯膜的水渗透性比氩高 10 个数量级 (见图 11 (c)). 分子动力学模拟表明水在石墨烯限域空间内形成高度有序的单分子层, 石墨烯纳米通道中的超快水输运归因于通道中单层水的低摩擦流动. 这项工作是本研究组提出的 QSF 概念的另一个重要证据<sup>[92]</sup>. 对多孔膜二维纳米通道物质输运的智能调控是提高膜应用性能的重要手段. Zhao 等<sup>[53]</sup> 制备了一种具有负温度响应纳米通道门控的氧化石墨烯膜, 用于水门控和分子分离. 氧化石墨烯薄膜的纳米通道通过自由基聚合共价修饰上聚 (N-异丙基丙烯酰胺) 赋予其温度响应性能. 通过改变温度, 实现可逆地调控氧化石墨烯膜的水渗透性, 同时可通过简单的逐步调控温度实现梯度的小/中/大分子分离. 这项工作显示出二维纳米通道在智能流体输运和分子分离中的应用潜力. Jin 等<sup>[161]</sup> 报道了亲水聚合物通道与石墨烯通道协同作用实现水/有机溶剂混合溶液的高效分离, 所制备的石墨烯复合膜表现出高选择性水渗透, 水通量超过  $10000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 同时超过了用于现有丁醇脱水膜的性能上限. Peng

等<sup>[162]</sup>制备了以氢氧化铜纳米线为模板,经模板刻蚀后得到层间具有纳米凹槽的氧化石墨烯薄膜,其水通量高达 $695 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ,是原始的氧化石墨烯分离膜的水通量的10倍,对有机染料分子和金纳米粒子具有优异的截留能力. Gao等<sup>[163]</sup>制备了23—50 nm厚度的微孔基底支持的氧化石墨烯纳滤膜,对于纯水的水流速度可以达到 $21.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ,并在压力驱动下对有机染料分子具有完全的截留能力.

二维纳米通道的离子输运广泛应用于分子吸附/分离、水净化、电化学电容储能,催化剂和燃料电池<sup>[102]</sup>等. Li等报道了层间距可调的石墨烯膜纳米通道用于离子输运,并揭示了膜的结构缺陷对离子输运的显著影响,特别是通道尺寸从10 nm到亚纳米的扩散和电动离子输运行为. Mi<sup>[164]</sup>提

出通过控制氧化石墨烯膜层间距实现离子和分子的选择性传输,并应用于脱盐、水或物质纯化、生物医药分离等. Mahurin等<sup>[165]</sup>制备出单层多孔石墨烯膜用于脱盐,他们通过氧等离子体蚀刻工艺在石墨烯单层中制备可尺寸调控的纳米孔道,石墨烯膜表现出接近100%的排盐率和快速的水输运. 在 $40^\circ\text{C}$ ,以压力差为驱动力可获得高达 $10^6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 的水通量,而以渗透压为驱动力的水通量不超过 $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ . Zhang等<sup>[166]</sup>利用氢碘酸蒸气和水辅助分层方法,制备出厚度低至17 nm的自支撑的还原石墨烯膜作为二维水通道体系用于水的纯化,与传统渗透膜相比,所制备的还原石墨烯膜具有更高的渗透压力,以及更为高效的水纯化性能.

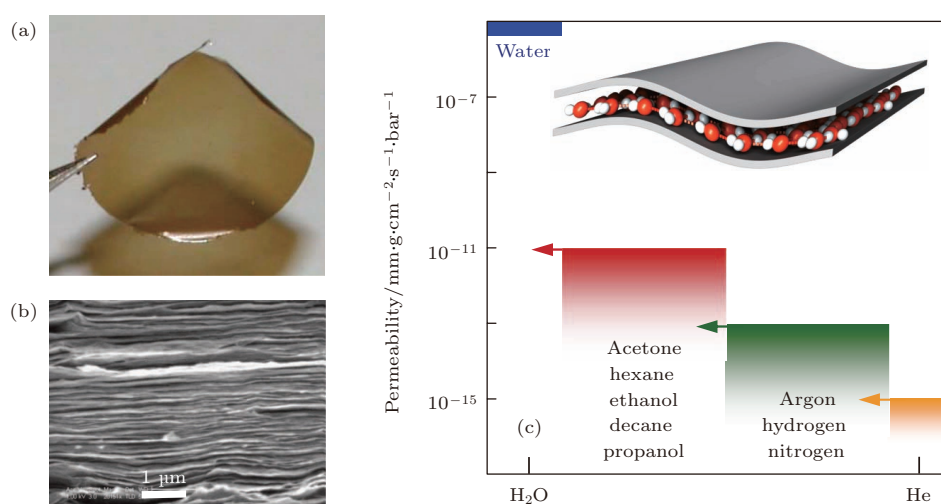


图 11 二维限域结构中物质运输 (a) 从 Cu 箔上剥离的氧化石墨烯膜照片; (b) 氧化石墨烯膜横截面 SEM 照片; (c) 氧化石墨烯膜用于水和其他物质运输,证明氧化石墨烯膜允许超快水输运,而对气体、蒸汽和其他液体完全不可渗透,插图为石墨烯纳米通道中的单层水结构

Fig. 11. Liquid transport in 2D nanochannels: (a) Photo of a 1-mm-thick graphene oxide membrane peeled off from a Cu foil; (b) SEM image of the cross section of the graphene oxide membrane; (c) mass transport of graphene oxide membrane for water and diverse small molecules, demonstrating graphene oxide films are completely impermeable to gases, vapors and liquids, but allow ultrafast water transport. Inset represents the monolayer structure of water molecules inside the confined graphene nanochannels.

## 4 应 用

纳米技术的进步有助于更深入地了解纳米通道浸润性和物质运输的机理,纳米通道的限域作用使其在物质运输、纳米限域化学反应和纳米材料制备等领域得到广泛应用.

在物质运输和分离领域,低维纳米通道可以择性地分离小分子、药物和有机染料. 在一维纳米通道方面, Martin 等<sup>[6]</sup>构建了包含一系列直径小于

1 nm 单分散金纳米管的聚碳酸酯膜,可根据分子尺寸分离出小分子. 此类基于金纳米管的分子过滤膜表现出优异的分选性能,可从甲基紫罗碱氯化物和三(2, 2'-联吡啶)氯化钆混合物中分离出甲基紫罗碱氯化物,从吡啶和奎宁混合物中分离出吡啶,从氯化苯胺和罗丹明 B 氯化物混合物中分离出氯化苯胺. 这种超快分子分离可认为是具有 QSF 特征的分选. 此外, Martin 等<sup>[7]</sup>制备了生物抗体修饰的纳米管薄膜可选择性地输运和分离药物对映



负载在多孔TiO<sub>2</sub>纳米管的内外表面上,用于光催化制氢. 此类光催化剂具有极高的光催化效率(275.9 mmol/h),是原始TiO<sub>2</sub>纳米管(56.5 mmol/h)的五倍. Aida等<sup>[172]</sup>通过介孔二氧化硅限域二茂钛和甲基铝氧烷催化乙烯聚合,获得超高分子量( $M_V = 6200000$ )和高密度(1.01 g/cm<sup>3</sup>)聚乙烯(见图12(c)),此类反应可视为QSF型聚合反应. 最近, Qin等<sup>[10]</sup>将Co和Ti催化剂限域在SBA-15, SBA-16和MCM-41等分子筛的纳米通道中,分别在环氧化物水解动力学拆分和羰基化合物的不对称硅腈化反应中实现了优异的催化活性和可重复使用性(见图12(d)). Wu和Zhao等<sup>[173]</sup>利用有机Pt配合物限域在(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷改性的分子筛SBA-15的通道中,用于在氧气下光化学氧化烯烃,获得了比均相溶液中反应高出8倍的产率. Su等<sup>[63]</sup>在碳纳米管通道内合成Fe-Co合金纳米粒子,并首次证明合金粒子在催化反应中的协同效应,实现了NH<sub>3</sub>分解产氢的高活性. Serp等<sup>[11]</sup>报道了一种碳纳米管限域PtRu纳米粒子的方法,实现了肉桂醛的选择性氢化的优异催化性能. Dalai等<sup>[174]</sup>通过碳纳米管限域Co催化剂用于费托合成,随着Co负载量从15 wt%增加到30 wt%,CO转化率从48%增加到86%,C<sub>5+</sub>烃选择性从70%增加到77%. Gong等<sup>[175]</sup>则利用Cu-页硅酸盐纳米管限域Cu纳米粒子用于草酸二甲酯的氢解反应,实现了高反应性(乙醇产率为91%)和高稳定(在553 K时为4300 h). 在二维纳米通道限域催化剂粒子方面, Bao等<sup>[176]</sup>研究了限域在Pt和石墨烯表面之间的CO氧化反应,在室温条件下直接观察到CO渗透到石墨烯/Pt界面,而CO同时可以在超高真空下从Pt表面解吸.

除了限域催化反应之外,多种化学反应包括光敏氧化、溶剂热合成、氢气还原、金属盐分解、聚合、化学沉积和溶胶-凝胶模板合成等均已被用于限域化学反应,此类反应也被认为是QSF型化学反应. Tung等<sup>[177]</sup>研究了Na-ZSM-5沸石纳米通道限域烯烃的光敏氧化,发现所得产物为单线态氧化产物而非来自超氧自由基阴离子的产物. Xie等<sup>[178]</sup>报道了一种二维石墨烯纳米通道限域的溶剂热合成,制备单层氧化钒骨架的超晶格纳米片,材料具有高对称性和优异的磁热效应. Tung等<sup>[179]</sup>通过NaY沸石纳米通道限域二芳基化合物的分子内光环加成,获得了高产率的蒽和萘交叉光共聚衍生物,而这种衍生物在均相反应中无法

得到. Tung和Guan<sup>[180]</sup>进一步证明Nafion膜纳米通道的限域效应提高了烯烃光敏氧化的产物选择性. Green等<sup>[13]</sup>研究了碳纳米管限域氢气还原反应, Ni, Co和Fe的氧化物在400 °C下氢气还原12 h得到金属Ni, Co和Fe. Wai等<sup>[61]</sup>则使用多壁碳纳米管作为模板,超临界二氧化碳作为反应介质合成Pd, Ni和Cu纳米线. Bao等<sup>[167]</sup>利用碳纳米管限域铁氧化物在氢气还原下获得Fe催化剂,作为高效费托合成催化剂. Su等<sup>[63]</sup>将Fe和Co硝酸盐溶液浸润碳纳米管,然后干燥、煅烧和氢气还原制备Fe-Co合金纳米粒子催化剂. Su等<sup>[62]</sup>进一步研究了多壁碳纳米管限域氢气还原反应制备Ni纳米粒子. Baaziz等<sup>[64]</sup>利用硬脂酸钴溶液填充碳纳米管,限域热分解和氢气还原制备金属Co催化剂. Zettl等<sup>[36]</sup>将金属盐(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, AuCl<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)液体浸润氮化硼纳米管并氢气还原,制备纳米管限域金属纳米粒子. Ugarte等<sup>[69]</sup>则研究了碳纳米管的熔融浸润填充AgNO<sub>3</sub>,随后热分解制备Ag纳米粒子. Green等<sup>[181]</sup>利用AgNO<sub>3</sub>或AuCl<sub>3</sub>溶液浸润碳纳米管,然后限域热分解制备Ag或Au纳米粒子. 此外, Fu等<sup>[182]</sup>通过真空辅助溶液浸润方法将AgNO<sub>3</sub>溶液限域在介孔TiO<sub>2</sub>的纳米通道中,然后热分解制备Ag填充的介孔TiO<sub>2</sub>. Bao等<sup>[14]</sup>使用碳纳米管原位限域还原制备Fe纳米粒子,反应温度为600 °C,比碳纳米管外表面的反应温度降低了200 °C. 在限域聚合反应方面, Martin<sup>[12]</sup>利用具有均匀圆柱形孔的聚碳酸酯膜或AAO模板,实现了吡咯、3-甲基噻吩和苯胺的限域氧化聚合或电化学聚合. 同时, Martin等<sup>[6]</sup>通过直径为30 nm的聚碳酸酯薄膜,限域化学沉积制备直径小于1 nm的单分散Au纳米管用于分子过滤. You等<sup>[183]</sup>报道了在介孔二氧化硅纳米通道中的限域化学沉积,制备Ag纳米线、AuAg合金、Au纳米颗粒超晶格、3D介孔Au和Pt网络. 此外, Martin等<sup>[7]</sup>利用溶胶-凝胶模板合成,在AAO薄膜的纳米通道中修饰二氧化硅纳米管和含有醛基的硅烷,然后进一步与蛋白质上的游离氨基反应.

在纳米材料制备领域,溶液浸润和熔体浸润两种策略被用于制备各种聚合物纳米材料. 在溶液浸润策略方面, Cepak和Martin<sup>[39]</sup>利用AAO和聚酯薄膜作为模板,制备直径为30 nm的多种聚合物纳米管和纳米纤维,包括聚苯乙烯、聚(乳酸)、聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚(双酚

A 碳酸酯)和聚(2, 6-二甲基-1, 4-苯醚). García-Gutiérrez 等<sup>[17]</sup>通过 AAO 模板制备聚偏二氟乙烯纳米棒, 获得  $\gamma$  相极性铁电体材料. Cauda 等<sup>[184]</sup>使用 AAO 模板制备具有增强压电性能的聚偏二氟乙烯纳米线. Jin 等<sup>[41]</sup>通过 AAO 模板制备多种聚(苯乙烯-b-2-乙基吡啶)纳米材料. Chen 等<sup>[185]</sup>使用 AAO 模板制备聚甲基丙烯酸甲酯纳米材料. Steinhart 等<sup>[40]</sup>利用 AAO 模板制备聚甲基丙烯酸甲酯/液晶纳米管复合材料. 在熔体浸润策略方面, Russell 等<sup>[42]</sup>采用 AAO 模板制备一维聚苯乙烯纳米棒和纳米管. Russell 等<sup>[42]</sup>还通过 AAO 模板制备聚偏二氟乙烯-三氟乙烯的铁电和压电纳米材料. García-Gutiérrez 等<sup>[186]</sup>则研究了 AAO 模板纳米通道限域下的聚偏二氟乙烯-三氟乙烯纳米材料的结晶行为. Cui 等<sup>[54]</sup>报道了层状还原氧化石墨烯限域金属 Li 作为阳极, 在电化学循环过程中表现出低尺寸变化 ( $\sim 20\%$ )、良好柔性, 高比容量 ( $\sim 3390 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ) 和低过电位 ( $\sim 80 \text{ mV}$ ,  $3 \text{ mA/cm}^2$ ). Liu 等<sup>[187]</sup>则研究了氮掺杂多孔碳和多壁碳纳米管限域多硫化物用于锂硫电池, 材料具有高面积容量 ( $\sim 2.5 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ ), 在 100 次循环中容量保持率为 81.6%.

## 5 结 论

低维纳米限域水流黏度随着接触角的减小而增加, 而限域水流速随着接触角的增加而增加. 纳米通道尺寸的微小变化对限域水流具有极大影响, 特别是对于直径小于 10 nm 的通道. 较小直径(小于 10 nm)的纳米通道中超快物质运输的现象十分普遍, 例如, 生物和人工离子通道中超快离子运输; 平行排列的碳纳米管膜的超快水运输; 氧化石墨烯膜的超快水运输. 从经典流体力学来看, 在生物和人工体系中如此小的通道中的穿透能垒是巨大的, 这与实际现象相矛盾. 因此, 本研究组提出了 QSF 概念, 并用于解释纳米通道中超快流体输运行为. 一维碳纳米管通道(直径为 0.81 nm)和二维石墨烯纳米通道(两个石墨烯层距离小于 2 nm)水运输的分子动力学模拟表明存在有序的水分子链和脉冲状的水, 进一步证明了 QSF 概念. 通过外部条件(温度和电压)可调控纳米通道中水浸润性的可逆变化, 升高温度导致水浸润性从亲水状态转变为疏水状态, 而增加电压引起水浸润性从疏水状态变为亲水状态. 超快的液体输运性能有利于纳米

通道在分离中的应用. 液体的表面张力上限约为  $180 \text{ mN/m}$ , 低于该上限时, 碳纳米管通道可以被浸润. 最后本文总结了低维限域结构在催化、化学反应、纳米制备和能源材料等领域的应用.

经过二十多年的发展, 低维限域结构中水与物质运输的研究仍面临许多挑战, 其中最大的挑战是探索限域结构中非连续流体的物理来源. 为此, QSF 概念将为限域结构中流体运输和非连续流体研究提供了新思路, QSF 概念的引入将引发一场量子限域化学的革命<sup>[92]</sup>. 通过模拟酶合成, 反应物分子可以按一定顺序排列, 反应能垒将极大减少, 可实现高效和选择性的化学合成. 同时, 随着纳米材料表征技术的进步, 如表面力仪、原子力显微镜及和频振动光谱, 将为理解低维限域结构中水与物质运输的机理提供有力的实验证据, 并拓展低维限域结构的应用领域.

## 参考文献

- [1] Meinzer F C, Clearwater M J, Goldstein G 2001 *Environ. Exp. Bot.* **45** 239
- [2] von Caemmerer S, Farquhar G D 1981 *Planta* **153** 376
- [3] Preston G M, Carroll T P, Guggino W B, Agre P 1992 *Science* **256** 385
- [4] MacKinnon R 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4265
- [5] Keynes R D, Martins-Ferreira H 1953 *J. Physiol.* **119** 315
- [6] Jirage K B, Hulteen J C, Martin C R 1997 *Science* **278** 655
- [7] Lee S B, Mitchell D T, Trofin L, Nevanen T K, Söderlund H, Martin C R 2002 *Science* **296** 2198
- [8] Pan X, Fan Z, Chen W, Ding Y, Luo H, Bao X 2007 *Nat. Mater.* **6** 507
- [9] Chen Z, Guan Z, Li M, Yang Q, Li C 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 4913
- [10] Zhang S, Zhang B, Liang H, Liu Y, Qiao Y, Qin Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 1091
- [11] Castillejos E, Debouttière P J, Roiban L, Solhy A, Martinez V, Kihn Y, Ersen O, Philippot K, Chaudret B, Serp P 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 2529
- [12] Martin C R 1994 *Science* **266** 1961
- [13] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, Green M L H 1994 *Nature* **372** 159
- [14] Chen W, Pan X, Willinger M G, Su D S, Bao X 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3136
- [15] Miners S A, Rance G A, Khlobystov A N 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 4727
- [16] Martin C R 1996 *Chem. Mater.* **8** 1739
- [17] García-Gutiérrez M C, Linares A, Hernández J J, Rueda D R, Ezquerro T A, Poza P, Davies R J 2010 *Nano Lett.* **10** 1472

- [18] Jongh P E D, Eggenhuisen T M 2013 *Adv. Mater.* **25** 6672
- [19] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, Tanigaki K 1994 *Science* **265** 1850
- [20] Wang H J, Xi X K, Kleinhammes A, Wu Y 2008 *Science* **322** 80
- [21] Chen J Y, Kutana A, Collier C P, Giapis K P 2005 *Science* **310** 1480
- [22] Alexiadis A, Kassinos S 2008 *Chem. Rev.* **108** 5014
- [23] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
- [24] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Noca F, Koumoutsakos P 2001 *Nano Lett.* **1** 697
- [25] Whitby M, Quirke N 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 87
- [26] Secchi E, Marbach S, Niguès A, Stein D, Siria A, Bocquet L 2016 *Nature* **537** 210
- [27] Zeng H, Wu K, Cui X, Chen Z 2017 *Nano Today* **16** 7
- [28] Huang D M, Sendner C, Horinek D, Netz R R, Bocquet L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 226101
- [29] Thomas J A, McGaughey A J H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 184502
- [30] Yuan Q, Zhao Y P 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6374
- [31] Barber A H, Cohen S R, Wagner H D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186103
- [32] Cao D, Pang P, He J, Luo T, Park J H, Krstic P, Nuckolls C, Tang J, Lindsay S 2011 *ACS Nano* **5** 3113
- [33] Gogotsi Y, Libera J A, Güveng-Yazicioglu A, Megaridis C M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1021
- [34] Monthieux M 2002 *Carbon* **40** 1809
- [35] Siria A, Poncharal P, Bianco A L, Fulcrand R, Blase X, Purcell S T, Bocquet L 2013 *Nature* **494** 455
- [36] Pham T, Fathalizadeh A, Shevitski B, Turner S, Aloni S, Zettl A 2016 *Nano Lett.* **16** 320
- [37] Xiao K, Zhou Y, Kong X Y, Xie G, Li P, Zhang Z, Wen L, Jiang L 2016 *ACS Nano* **10** 9703
- [38] Powell M R, Cleary L, Davenport M, Shea K J, Siwy Z S 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 798
- [39] Cepak V M, Martin C R 1999 *Chem. Mater.* **11** 1363
- [40] Steinhart M, Murano S, Schaper A K, Ogawa T, Tsuji M, Gösele U, Weder C, Wendorff J H 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1656
- [41] Mei S, Feng X, Jin Z 2011 *Macromolecules* **44** 1615
- [42] Zhang M, Dobriyal P, Chen J T, Russell T P, Olmo J, Merry A 2006 *Nano Lett.* **6** 1075
- [43] Smirnov S N, Vlasiouk I V, Lavrik N V 2011 *ACS Nano* **5** 7453
- [44] Neek-Amal M, Peeters F M, Grigorieva I V, Geim A K 2016 *ACS Nano* **10** 3685
- [45] Li X, Ren H, Wu W, Li H, Wang L, He Y, Wang J, Zhou Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 15190
- [46] Moeremans B, Cheng H W, Hu Q, Garces H F, Padture N P, Renner F U, Valtiner M 2016 *Nat. Commun.* **7** 12693
- [47] Bampoulis P, Witteveen J P, Kooij E S, Lohse D, Poelsema B, Zandvliet H J W 2016 *ACS Nano* **10** 6762
- [48] Raviv U, Laurat P, Klein J 2001 *Nature* **413** 51
- [49] Raviv U, Klein J 2002 *Science* **297** 1540
- [50] Leng Y, Cummings P T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 026101
- [51] Verdaguer A, Sacha G M, Bluhm H, Salmeron M 2006 *Chem. Rev.* **106** 1478
- [52] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, Grigorieva I V, Geim A K 2012 *Science* **335** 442
- [53] Liu J, Wang N, Yu L J, Karton A, Li W, Zhang W, Guo F, Hou L, Cheng Q, Jiang L, Weitz D A, Zhao Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 2011
- [54] Lin D, Liu Y, Liang Z, Lee H W, Sun J, Wang H, Yan K, Xie J, Cui Y 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 626
- [55] Lin D, Liu Y, Cui Y 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 194
- [56] Soldano C 2015 *Prog. Mater. Sci.* **69** 183
- [57] Liu Q, Zou R, Bando Y, Golberg D, Hu J 2015 *Prog. Mater. Sci.* **70** 1
- [58] Zhou Y, Guo W, Jiang L 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **57** 836
- [59] Holt J K 2009 *Adv. Mater.* **21** 3542
- [60] Mattia D, Gogotsi Y 2008 *Microfluid. Nanofluid.* **5** 289
- [61] Ye X R, Lin Y, Wang C, Wai C M 2003 *Adv. Mater.* **15** 316
- [62] Tessonnier J P, Ersen O, Weinberg G, Pham-Huu C, Su D S, Schlögl R 2009 *ACS Nano* **3** 2081
- [63] Zhang J, Müller J O, Zheng W, Wang D, Su D, Schlögl R 2008 *Nano Lett.* **8** 2738
- [64] Baaziz W, Florea I, Moldovan S, Papaefthimiou V, Zafeiratos S, Begin-Colin S, Begin D, Ersen O, Pham-Huu C 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 11203
- [65] Serp P, Castillejos E 2010 *ChemCatChem* **2** 41
- [66] Liu X, Marangon I, Melinte G, Wilhelm C, Ménard-Moyon C, Pichon B P, Ersen O, Aubertin K, Baaziz W, Pham-Huu C, Bégin-Colin S, Bianco A, Gazeau F, Bégin D 2014 *ACS Nano* **8** 11290
- [67] Korneva G, Ye H, Gogotsi Y, Halverson D, Friedman G, Bradley J C, Kornev K G 2005 *Nano Lett.* **5** 879
- [68] Tuček J, Kemp K C, Kim K S, Zbořil R 2014 *ACS Nano* **8** 7571
- [69] Ugarte D, Châtelain A, de Heer W A 1996 *Science* **274** 1897
- [70] Sloan J, Novotny M C, Bailey S R, Brown G, Xu C, Williams V C, Friedrichs S, Flahaut E, Callender R L, York A P E, Coleman K S, Green M L H, Dunin-Borkowski R E, Hutchison J L 2000 *Chem. Phys. Lett.* **329** 61
- [71] Chen S, Wu G, Sha M, Huang S 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2416
- [72] Yamada Y, Takahashi K, Takata Y, Sefiane K 2016 *Langmuir* **32** 7064
- [73] Mattia D, Bau H H, Gogotsi Y 2006 *Langmuir* **22** 1789
- [74] Mattia D, Rossi M P, Kim B M, Korneva G, Bau H H, Gogotsi Y 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 9850
- [75] Zhu Z, Zheng S, Peng S, Zhao Y, Tian Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703120
- [76] Ross F M 2015 *Science* 350 aaa9886
- [77] Israelachvili J, Min Y, Akbulut M, Alig A, Carver G, Greene W, Kristiansen K, Meyer E, Pesika N, Rosenberg K, Zeng H 2010 *Rep. Prog. Phys.* **73** 036601
- [78] Schäffel D, Koynov K, Vollmer D, Butt H J, Schönecker C 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 134501

- [79] Kondrat S, Wu P, Qiao R, Kornyshev A A 2014 *Nat. Mater.* **13** 387
- [80] Liu M, Wang S, Jiang L 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17036
- [81] Fang R, Liu M, Liu H, Jiang L 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1701176
- [82] Kapitza P 1938 *Nature* **141** 74
- [83] Allen J F, Misener A D 1938 *Nature* **141** 75
- [84] Allen J F, Misener A D 1939 *Proc. R. Soc. Lond. A* **172** 467
- [85] Gasparini F M, Kimball M O, Mooney K P, Diaz-Avila M 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1009
- [86] Sansom M S P, Shrivastava I H, Bright J N, Tate J, Capener C E, Biggin P C 2002 *Biochim. Biophys. Acta: Biomembr.* **1565** 294
- [87] Majumder M, Chopra N, Andrews R, Hinds B J 2005 *Nature* **438** 44
- [88] Doyle D A, Cabral J M, Pfuetzner R A, Kuo A, Gulbis J M, Cohen S L, Chait B T, MacKinnon R 1998 *Science* **280** 69
- [89] MacKinnon R 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4265
- [90] Shi C, He Y, Hendriks K, de Groot B L, Cai X, Tian C, Lange A, Sun H 2018 *Nat. Commun.* **9** 717
- [91] Tadross M R, Dick I E, Yue D T 2008 *Cell* **133** 1228
- [92] Wen L, Zhang X, Tian Y, Jiang L 2018 *Sci. China: Mater.* **61** 1027
- [93] Zhang X, Liu H, Jiang L 2018 *Adv. Mater.* **180** 4508
- [94] Chen S, Tang Y, Zhan K, Sun D, Hou X 2018 *Nano Today* **20** 84
- [95] Zhu Y, Zhan K, Hou X 2018 *ACS Nano* **12** 908
- [96] Hou X 2016 *Adv. Mater.* **28** 7049
- [97] Zhang H, Hou X, Hou J, Zeng L, Tian Y, Li L, Jiang L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 1102
- [98] Zhang H, Tian Y, Hou J, Hou X, Hou G, Ou R, Wang H, Jiang L 2015 *ACS Nano* **9** 12264
- [99] Hou X, Zhang H, Jiang L 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 5296
- [100] Xiao K, Xie G, Zhang Z, Kong X Y, Liu Q, Li P, Wen L, Jiang L 2016 *Adv. Mater.* **28** 3345
- [101] Duan C, Majumdar A 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 848
- [102] Maier J 2005 *Nat. Mater.* **4** 805
- [103] Yang X, Cheng C, Wang Y, Qiu L, Li D 2013 *Science* **341** 534
- [104] Ji X, Lee K T, Nazar L F 2009 *Nat. Mater.* **8** 500
- [105] Pan Y, Zhou Y, Zhao Q, Dou Y, Chou S, Cheng F, Chen J, Liu H K, Jiang L, Dou S X 2017 *Nano Energy* **33** 205
- [106] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, Kravets V G, Su Y, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K, Nair R R 2014 *Science* **343** 752
- [107] Wu K, Chen Z, Li J, Li X, Xu J, Dong X 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114** 3358
- [108] Tian Y, Jiang L 2013 *Nat. Mater.* **12** 291
- [109] Vogler E A 1998 *Adv. Colloid Interface Sci.* **74** 69
- [110] Chen Q, Meng L, Li Q, Wang D, Guo W, Shuai Z, Jiang L 2011 *Small* **7** 2225
- [111] Yang Q, Su Y, Chi C, Cherian C T, Huang K, Kravets V G, Wang F C, Zhang J C, Pratt A, Grigorenko A N, Guinea F, Geim A K, Nair R R 2017 *Nat. Mater.* **16** 1198
- [112] Zhu Z, Tian Y, Chen Y, Gu Z, Wang S, Jiang L 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **129** 5814
- [113] Bolhuis P G, Chandler D 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 8154
- [114] Kalra A, Garde S, Hummer G 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100** 10175
- [115] Pascal T A, Goddard W A, Jung Y 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 11794
- [116] Mashl R J, Joseph S, Aluru N R, Jakobsson E 2003 *Nano Lett.* **3** 589
- [117] Chaban V V, Prezhdo O V 2011 *ACS Nano* **5** 5647
- [118] Chaban V V, Prezhdo V V, Prezhdo O V 2012 *ACS Nano* **6** 2766
- [119] Melillo M, Zhu F, Snyder M A, Mittal J 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 2978
- [120] Holt J K, Park H G, Wang Y, Stadermann M, Artyukhin A B, Grigoropoulos C P, Noy A, Bakajin O 2006 *Science* **312** 1034
- [121] Joseph S, Aluru N R 2008 *Nano Lett.* **8** 452
- [122] Thomas J A, McGaughey A J H 2008 *Nano Lett.* **8** 2788
- [123] Chen X, Cao G, Han A, Punyamurtula V K, Liu L, Culligan P J, Kim T, Qiao Y 2008 *Nano Lett.* **8** 2988
- [124] Trick J L, Song C, Wallace E J, Sansom M S P 2017 *ACS Nano* **11** 1840
- [125] Bratko D, Daub C D, Leung K, Luzar A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2504
- [126] Lu D 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14447
- [127] Chaban V V, Prezhdo O V 2014 *ACS Nano* **8** 8190
- [128] Schebarchov D, Hendy S C 2008 *Nano Lett.* **8** 2253
- [129] Rossi M P, Ye H, Gogotsi Y, Babu S, Ndungu P, Bradley J C 2004 *Nano Lett.* **4** 989
- [130] Naguib N, Ye H, Gogotsi Y, Yazicioglu A G, Megaridis C M, Yoshimura M 2004 *Nano Lett.* **4** 2237
- [131] Ohba T 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 8032
- [132] Kolesnikov A I, Zanotti J M, Loong C K, Thiyagarajan P, Moravsky A P, Loutfy R O, Burnham C J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 035503
- [133] Tomo Y, Askounis A, Ikuta T, Takata Y, Sefiane K, Takahashi K 2018 *Nano Lett.* **18** 1869
- [134] Lech F J, Wierenga P A, Gruppen H, Meinders M B J 2015 *Langmuir* **31** 2777
- [135] Matsuda K, Hibi T, Kadowaki H, Kataura H, Maniwa Y 2006 *Phys. Rev. B* **74** 073415
- [136] Rant U 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 759
- [137] Xie G, Li P, Zhao Z, Zhu Z, Kong X Y, Zhang Z, Xiao K, Wen L, Jiang L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 4552
- [138] Park H G, Jung Y 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 565
- [139] Liu H, He J, Tang J, Liu H, Pang P, Cao D, Krstic P, Joseph S, Lindsay S, Nuckolls C 2010 *Science* **327** 64
- [140] Geng J, Kim K, Zhang J, Escalada A, Tunuguntla R, Comolli L R, Allen F I, Shnyrova A V, Cho K R, Munoz D, Wang Y M, Grigoropoulos C P, Ajo-Franklin C M, Frolov V A, Noy A 2014 *Nature* **514** 612
- [141] Bocquet L, Charlaix E 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 1073
- [142] Guo S, Meshot E R, Kuykendall T, Cabrini S, Fornasiero F 2015 *Adv. Mater.* **27** 5726
- [143] Mattia D, Leese H, Lee K P 2015 *J. Membr. Sci.* **475** 266

- [144] Whitby M, Cagnon L, Thanou M, Quirke N 2008 *Nano Lett.* **8** 2632
- [145] Qin X, Yuan Q, Zhao Y, Xie S, Liu Z 2011 *Nano Lett.* **11** 2173
- [146] Liu Q, Xiao K, Wen L, Lu H, Liu Y, Kong X Y, Xie G, Zhang Z, Bo Z, Jiang L 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11976
- [147] Xie G, Xiao K, Zhang Z, Kong X Y, Liu Q, Li P, Wen L, Jiang L 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 13664
- [148] Tunuguntla R H, Henley R Y, Yao Y C, Pham T A, Wanunu M, Noy A 2017 *Science* **357** 792
- [149] Pennathur S, Santiago J G 2005 *Anal. Chem.* **77** 6772
- [150] Si W, Chen L, Hu X B, Tang G, Chen Z, Hou J L, Li Z T 2011 *Angew. Chem.* **123** 12772
- [151] Lee C, Li Q, Kalb W, Liu X Z, Berger H, Carpick R W, Hone J 2010 *Science* **328** 76
- [152] Prakash S, Piruska A, Gatimu E N, Bohn P W, Sweedler J V, Shannon M A 2008 *IEEE Sens. J.* **8** 441
- [153] Schneider G F, Kowalczyk S W, Calado V E, Pandraud G, Zandbergen H W, Vandersypen L M K, Dekker C 2010 *Nano Lett.* **10** 3163
- [154] Xiong W, Liu H, Zhou Y, Ding Y, Zhang X, Jiang L 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 12534
- [155] Zhang P, Zhang F, Zhao C, Wang S, Liu M, Jiang L 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **128** 3679
- [156] Granick S 1991 *Science* **253** 1374
- [157] Fumagalli L, Esfandiari A, Fabregas R, Hu S, Ares P, Jannardanan A, Yang Q, Radha B, Taniguchi T, Watanabe K, Gomila G, Novoselov K S, Geim A K 2018 *Science* **360** 1339
- [158] Jiang X, Gao H, Zhang X, Pang J, Li Y, Li K, Wu Y, Li S, Zhu J, Wei Y, Jiang L 2018 *Nat. Commun.* **9** 3799
- [159] Chang L, Zhang X, Ding Y, Liu H, Liu M, Jiang L 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 29010
- [160] Sha M, Wu G, Liu Y, Tang Z, Fang H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4618
- [161] Huang K, Liu G, Shen J, Chu Z, Zhou H, Gu X, Jin W, Xu N 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 5809
- [162] Huang H, Song Z, Wei N, Shi L, Mao Y, Ying Y, Sun L, Xu Z, Peng X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2979
- [163] Han Y, Xu Z, Gao C 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3693
- [164] Mi B 2014 *Science* **343** 740
- [165] Surwade S P, Smirnov S N, Vlasiouk I V, Unocic R R, Veith G M, Dai S, Mahurin S M 2015 *Nat. Nanotech.* **10** 459
- [166] Liu H, Wang H, Zhang X 2015 *Adv. Mater.* **27** 249
- [167] Chen W, Fan Z, Pan X, Bao X 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9414
- [168] Guan Z, Lu S, Li C 2014 *J. Catal.* **311** 1
- [169] Gao Z, Dong M, Wang G, Sheng P, Wu Z, Yang H, Zhang B, Wang G, Wang J, Qin Y 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 9006
- [170] Ge H, Zhang B, Gu X, Liang H, Yang H, Gao Z, Wang J, Qin Y 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 7081
- [171] Zhang J, Yu Z, Gao Z, Ge H, Zhao S, Chen C, Chen S, Tong X, Wang M, Zheng Z, Qin Y 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 816
- [172] Kageyama K, Tamazawa J I, Aida T 1999 *Science* **285** 2113
- [173] Feng K, Zhang R Y, Wu L Z, Tu B, Peng M L, Zhang L P, Zhao D, Tung C H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 14685
- [174] Trépanier M, Tavasoli A, Dalai A K, Abatzoglou N 2009 *Appl. Catal. A* **353** 193
- [175] Yue H, Zhao Y, Zhao S, Wang B, Ma X, Gong J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2339
- [176] Mu R, Fu Q, Jin L, Yu L, Fang G, Tan D, Bao X 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 4856
- [177] Tung C H, Wang H, Ying Y M 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 5179
- [178] Zhu H, Xiao C, Cheng H, Grote F, Zhang X, Yao T, Li Z, Wang C, Wei S, Lei Y, Xie Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 3960
- [179] Tung C H, Wu L Z, Yuan Z Y, Su N 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 11594
- [180] Tung C H, Guan J Q 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 11874
- [181] Chu A, Cook J, Heesom R J R, Hutchison J L, Green M L H, Sloan J 1996 *Chem. Mater.* **8** 2751
- [182] Zhou W, Li T, Wang J, Qu Y, Pan K, Xie Y, Tian G, Wang L, Ren Z, Jiang B, Fu H 2014 *Nano Res.* **7** 731
- [183] Fang J, Zhang L, Li J, Lu L, Ma C, Cheng S, Li Z, Xiong Q, You H 2018 *Nat. Commun.* **9** 521
- [184] Cauda V, Stassi S, Bejtka K, Canavese G 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 6430
- [185] Lee C W, Wei T H, Chang C W, Chen J T 2012 *Macromol. Rapid Commun.* **33** 1381
- [186] Garcia-Gutierrez M C, Linares A, Martin-Fabiani I, Hernandez J J, Soccio M, Rueda D R, Ezquerro T A, Reynolds M 2013 *Nanoscale* **5** 6006
- [187] Chen J, Wu D, Walter E, Engelhard M, Bhattacharya P, Pan H, Shao Y, Gao F, Xiao J, Liu J 2015 *Nano Energy* **13** 267

## SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

## Water and mass transport in low-dimensional confined structures\*

Zhang Xi-Qi<sup>1)</sup> Wen Li-Ping<sup>1)2)†</sup> Jiang Lei<sup>1)2)3)‡</sup>

1) (*Key Laboratory of Bio-inspired Materials and Interfacial Science, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Key Laboratory of Bio-inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China*)

( Received 4 December 2018; revised manuscript received 20 December 2018 )

## Abstract

Water and mass transport in low-dimensional confined structures is of great importance in solving many challenging problems in interface chemistry and fluid mechanics, and presents versatile applications including mass transport, catalysis, chemical reaction, and nanofabrication. Recent achievements of water and mass transport in low-dimensional confined structures are summarized. Water flow confined in nanochannels with different wettability reveals the viscosity in the interface region increases as the contact angle decreases, whereas the flow capacity of confined water increases as the contact angle increases. Small difference in the nanochannel size has a big effect on the confined water flow, especially for nanochannels with a diameter smaller than 10 nm. The phenomena of ultrafast mass transport are universal in the nanochannels with smaller diameter (<10 nm), e. g., ultrafast ionic transport across the biological and artificial ionic channel; ultrafast water flow through aligned carbon nanotube (CNT) membrane; ultrafast water permeation through GO membranes with hydrophilic end-group. From the classical hydrodynamics, the penetration barrier in such a small channel in both biological and artificial systems is huge, which is contradictory with the actual phenomena. Thus, we propose a concept of quantum-confined superfluid (QSF) to understand this ultrafast fluid transport in nanochannels. Molecular dynamic simulations of water confined in 1D nanochannel of CNTs (with diameter of 0.81 nm) and 2D nanochannel of graphene (two graphene layers distance <2 nm) demonstrate ordered chain of water molecules and pulse-like transmission of water through the channel, further provide proof for the QSF concept. Reversible switching of water wettability in the nanochannel via external stimuli (temperature and voltage) are presented, raising the temperature causes water wettability switching from hydrophilic to hydrophobic state, while increasing the voltage induces water wettability change from hydrophobic to hydrophilic state. The ultrafast liquid transport performance promotes the application of nanochannels in separation. There exist an upper limit for the surface tension of the liquid ( $\approx 180$  mN/m) below which the nanochannels of CNTs can be wetting. Then, we summarized versatile applications of low-dimensional confined structures in catalysis, chemical reaction, nanofabrication, and battery. Despite considerable advances over the last few decades, many challenging issues on water and mass transport in low - dimensional confined structures are still unresolved. The biggest obstacle is focused on understanding the physical origin of the non-classical behavior of liquid

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0206900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21625303, 51603211).

† Corresponding author. E-mail: [wen@mail.ipc.ac.cn](mailto:wen@mail.ipc.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [jianglei@iccas.ac.cn](mailto:jianglei@iccas.ac.cn)

under confinement. In this situation, our proposed QSF concept will provide new ideas for the fluidic behavior in the nanochannels, and the introduction of QSF concept might create QSF-based chemistry. By imitating enzyme synthesis, the reactant molecules can be arranged in a certain order, and the reaction barrier will be greatly reduced to achieve highly efficient and selective chemical synthesis. Some previous works including organic reaction and polymeric synthesis have approached the example of QSF-like chemical reactions. On the other hand, the advances in nanomechanical techniques such as surface forces apparatus, atomic force microscope, and sum-frequency vibrational spectroscopy will provide useful experimental approaches to understand the mechanism of water and mass transport in low-dimensional confined structures, and promote wider application of nanoconfined structures.

**Keywords:** low-dimensional confined structure, nanochannel, mass transport

**PACS:** 88.30.rh, 68.08.Bc, 89.40.Cc, 81.07.De

**DOI:** [10.7498/aps.68.20182131](https://doi.org/10.7498/aps.68.20182131)