

仿生智能纳米通道的设计构筑及其在 浓差电池中的应用

张倩倩, 郝振东, 刘晶冰, 汪 浩
(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 生物体细胞膜上的纳米通道在环境刺激下智能打开和关闭, 通过精准调控传输离子种类和离子流通方向, 保证细胞内外物质平衡以维持正常生命活动. 基于仿生理念, 模仿生物纳米通道, 构筑具有精确离子输运调控功能的人工智能纳米通道, 在生物传感、纳米技术、医疗和能源等领域皆展现出了广阔的应用前景. 综述了近年来本课题组在仿生智能纳米通道领域的研究成果, 包括纳米通道结构和功能设计、外场响应性离子输运性能构筑及研究, 以及在水系浓差电池中的应用, 并展望了仿生智能纳米通道在锂二次电池等重要储能器件中的应用前景, 旨在为离子型储能器件的性能优化提供思路.

关键词: 仿生纳米通道; 离子输运; 智能响应; 浓差电池; 生物离子通道; 电池隔膜

中图分类号: O 69

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2020)06-0698-12

doi: 10.11936/bjtxb2020030002

Design and Construction of Biomimetic Intelligent Nanochannels and Their Applications in Concentration Cells

ZHANG Qianqian, HAO Zhendong, LIU Jingbing, WANG Hao

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The nanochannels on the cell membrane of an organism are intelligently opened and closed in response to environmental stimuli. By precisely controlling the types of ions and the direction of ion flow, the material balance inside and outside the cell is maintained to keep normal life activities. Based on the concept of bionics, imitating biological nanochannels, artificial intelligence nanochannels with precise ion transport regulation functions was constructed, which shows broad application prospects in the fields of biosensing, nanotechnology, medical and energy. The research results of the our group in the field of biomimetic intelligent nanochannels in recent years were summarized, including the structure and function design of nanochannels, the construction and responsive ion transport behavior in response to external fields, and their applications in water-rich concentration cells. Furthermore, the application prospects of biomimetic intelligent nanochannels in important energy storage devices such as lithium secondary batteries, providing insight to develop high-performance ionic energy storage devices, were presented in this review.

Key words: biomimetic nanochannels; ionic transport; smart response; concentration cells; biological ion channels; separators

收稿日期: 2020-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21701003); 北京市自然科学基金资助项目(L182008)

作者简介: 张倩倩(1988—), 女, 教授, 主要从事电化学储能器件中离子传输调控方面的研究, E-mail: zhangqianqian@bjut.edu.cn

大自然孕育了多种多样的生物,它们展现出了奇特的智能响应功能.其中,生物体中的纳米通道起到了关键的作用.生物纳米通道通过智能地打开或关闭通道使得分子或离子通过其结构,从而保证了膜内外物质的平衡,因此保证了生物体细胞活动有条不紊地进行^[1-5].生物纳米通道的功能是各异的,例如,心肌细胞膜上的钙离子通道可以维持生物电位^[6],视网膜上的质子通道可以实现光电转换^[7],肾小管细胞膜上的水通道蛋白可以维持水分子的传输^[8],神经纤维膜上的钾离子通道可以传递神经信号等^[9].生物纳米通道通常处于关闭状态,在受到某种外界环境刺激(温度、pH、光照、电场和特定离子或分子等)后,生物纳米通道可智能地打开后迅速关闭来实现离子或分子的传输,这种功能称为门控性^[10].此外,生物离子通道还具有的一个重要的特性是离子选择性,在受到外界刺激后,通道上的特殊蛋白可智能地对外界刺激做出响应来改变通道的构型,特定的构型仅可允许特定的离子通过而阻碍其他离子的通过^[11-12].生物纳米通道的另一个特性是离子整流性即离子的定向传输性能,它是指离子优先从通道的一侧通过而另一侧几乎不能通过离子^[13-14].生物纳米通道优异的性能为生物体复杂生理活动的正常进行奠定了基础.

生物纳米通道表现出的优异离子传输调控性能为智能材料的构筑提供了灵感.受其启发,发展仿生纳米通道引起了研究者广泛的关注和研究兴趣^[5,15-18].仿生纳米通道是指模仿生物纳米通道制备出的孔径在纳米级别且孔道长度远大于孔道直径的纳米通道.仿生纳米通道具有形状和化学组成的可控性,此外,通过合理的结构设计和化学修饰,仿生纳米通道可表现出类似于甚至优于生物纳米通道的物理化学特性.仿生纳米通道在众多领域表现出了良好的应用前景,包括光学传感^[19-20]、药物释放^[21-22]和能量转换体系^[23-24]等.其中,仿生纳米通道优异的离子选择性使其在浓差电池领域体系具有优异的应用前景,实现了高效的能量输出.

近年来,本课题组在仿生智能纳米通道的构筑方面进行了深入探索,发展了多种以无机材料为主的纳米通道体系,并实现了光、电等多种外场对其离子传输性质的调控.基于仿生智能纳米通道,本课题组尝试将其应用于浓差电池的构筑并获得了较高的能量输出.本综述主要介绍了新型能源捕获和输出.本文针对仿生纳米通道的研究进展进行了综述,包括仿生纳米通道的设计和制备、仿生纳米通道

基于表面电荷和浸润性调控离子运输的构筑方式.此外,本文对仿生纳米通道在浓差电池中的应用进行了综述.

1 仿生智能纳米通道的构筑

1.1 纳米通道的制备

纳米通道可以根据材料的种类分为生物纳米通道、有机纳米通道、无机纳米通道和复合纳米通道.生物纳米通道是生物分子在脂质双层膜中自组装形成的纳米通道,其孔径和存在环境与生物离子通道最为相似^[25].在有机纳米通道的制备过程中,离子刻蚀技术是最常用方法之一^[26],典型的有机纳米通道材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)和聚碳酸酯(polycarbonate, PC)等,有机纳米通道具有孔径和形状可调、柔韧性好、机械强度高等优点,但其合成过程较为复杂、成本高且通道通常不均匀.无机纳米通道如阳极氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)纳米通道通常具有均匀且规则的通道结构,但其机械强度相对较低,无机纳米通道的制备方法包括电化学阳极氧化法、电子束技术和各向异性刻蚀法等^[27-31].近年来,由于将不同材料的优点相结合,构建复合纳米通道受到了相关研究人员越来越多的关注.目前,通过导电聚合物在无机纳米通道上或其内部的电化学聚合,已开发出多种有机/无机复合纳米通道,复合纳米通道近些年来显示出了广阔的应用前景^[28,32].

1.2 纳米通道的智能响应修饰

在完成设计和构筑后,通常需要对上述制备的纳米通道进行功能修饰以获得智能响应功能.功能修饰的方式可以分为增加表面电荷和引入外部刺激响应功能物.在第1种方式中,功能性分子被固定在通道的内表面或纳米通道膜的表面,经修饰后,功能性分子增加了纳米通道上的表面电荷密度,因此提高了纳米通道调控跨膜离子运输的能力;在第2种方式中,当引入外部刺激响应部件时,纳米通道的离子传输特性(离子电流的大小和传输方向等)可以通过相应的外部刺激进行调控,如光、温度、分子或离子等.

2 仿生智能纳米通道离子运输调控设计

2.1 表面电荷可控设计

在纳米级限域孔道中,离子的传输受孔道表面电荷影响,表现出与体相截然不同的性质.在纳米孔道中,表面过剩电荷吸附电解质反离子形成的双

电层覆盖在孔道中,这时孔道的内表面电荷对其中离子传输起主导作用,纳米通道选择反荷离子通过. 基于电荷密度和电荷分布的非对称设计,可以赋予纳米通道独特的离子整流性能. 近年来,本课题组尝试了多种无机纳米通道的设计制备,并通过构筑智能外场调控纳米通道表面电荷密度和电荷分布,实现了外场智能调控的离子输运(见图1).

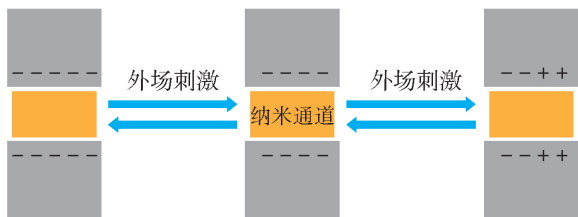


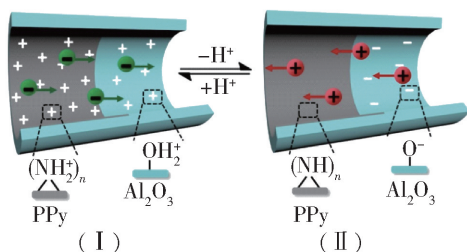
图1 智能外场调控纳米通道表面电荷

Fig. 1 Surface charges of nanochannel regulated by intelligent external stimuli

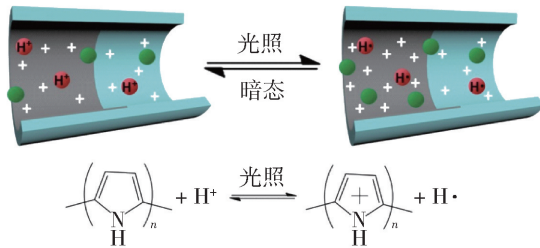
二氧化钛(TiO_2)是一种常见的n型半导体材料,在紫外光的照射下,它可以发生电子和空穴的分离从而使得价带的电子跃迁至导带形成自由电子^[33-34]. 通过利用 TiO_2 优异的光电性能,构建了一种具有光调节离子输运性能的 TiO_2 纳米通道^[35].

该非对称纳米通道的内表面在紫外光的照射下可产生负电荷,从而在纳米通道的内部形成静电势陷阱,因此可以调节离子的输运性能. 该工作成熟的制备方法、优异的光电性能和良好的稳定性为构建光响应纳米通道打下了坚实的基础并促进了其在光开关和光传感器等方面的应用.

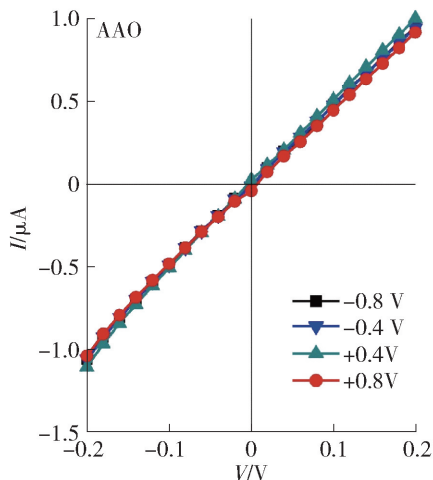
聚吡咯(polyppyrrrole, PPy)是一种性能优异的p型半导体和一种稳定的光敏剂,可以增强 TiO_2 的光活性^[36-39]. 不仅如此,导电PPy的一维纳米管可以通过原位电压切换实现打开和关闭^[40]. 基于此,本课题组首次将PPy整合到AAO纳米通道中制备多响应智能纳米通道体系,其离子输运特性可以通过pH和光照共同调控^[32]. 如图2(a)所示,在较低的pH下(I),AAO和PPy表面均带正电荷,PPy的高聚合度使得PPy部分上的电荷密度更高. 另一方面,在较高的pH下(II),AAO带负电荷,而PPy是电中性的,表现出pH调控的离子整流性能. 此外,由于PPy优异的光学特性,在光照时纳米通道可快速产生光敏离子电流,表现出灵敏的光调节离子荧光特性. 光敏离子电流的产生可以归因于光和质子的协同作用,在光照射后增加了PPy部分的表面的



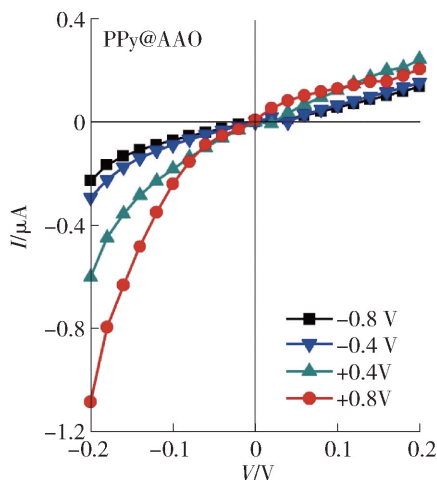
(a) pH变化时在复合纳米通道中发生的表面电荷和离子传输特性的变化



(b) 光与质子协同作用下PPy部分的光响应表面电荷变化的示意图



(c) AAO纳米通道的 I - V 曲线



(d) PPy@AAO纳米通道的 I - V 曲线

图2 复合纳米通道的离子输运机理及特性^[27,32]

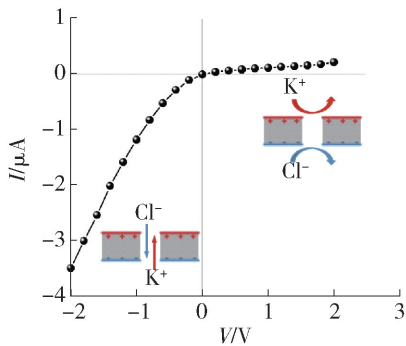
Fig. 2 Illustration of the ionic transport mechanism and properties of the hybrid nanochannels^[27,32]

正电荷密度(见图 2(b)),从而提高了离子电导率和离子电流. 另一方面,由于氧化还原反应的过程涉及到电荷的数量和正负的变化,因此利用氧化还原反应是表面电荷调控离子运输的另一种途径. 在前期工作的基础上,本课题组继续将 PPy 引入 AAO 纳米通道中来制备单极纳米流体二极管(PPy@AAO)^[27]. 在施加氧化电位时,导电 PPy 存在多种氧化还原反应从而形成极化子和双极化子,结合结构的不对称性,该复合纳米通道可实现可切换的离子整流和离子门控特性. AAO 纳米通道的离子电流-跨膜电压($I-V$)曲线如图 2(c)所示,不同电压下的 $I-V$ 曲线几乎重合,说明 AAO 纳米通道并未表现出氧化还原电位所控制的离子运输特性. 当复合 PPy 后(见图 2(d)),复合纳米通道在正电位下表现出离子整流特性,且整流比(离子电流在 -0.2 V 和 $+0.2\text{ V}$ 时的绝对值之比)在 $+0.8\text{ V}$ 时达到最大. 此外,复合纳米通道的离子门控特性也随着氧化电位的增大而增大. 该研究结果证明了表面电荷的不对称性对纳米流体二极管的离子运输特性有着显著的影响.

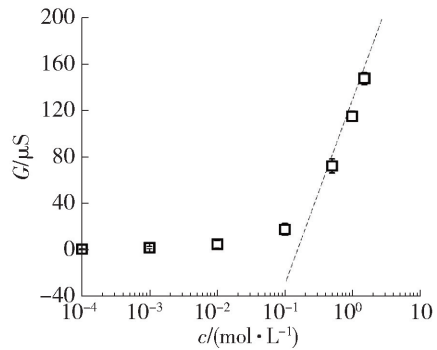
为了进一步研究外表面对跨膜离子运输的影

响,本课题组制备了一种三明治结构的纳米流体二极管($\text{WO}_3/\text{AAO}/\text{NiO}$),该结构的两侧分别由外表面带相反电荷且等电点不同的无机氧化物组成^[41]. 其离子运输行为主要由表面电荷主导. 如图 3(a)所示,该纳米流体二极管表现出明显的离子整流行为. 由跨膜离子电导测试可以看出(见图 3(b)),体相溶液的离子电导(G ,虚线)与电解质浓度(c)成正比. 然而,电解质溶液浓度在 0.5 mol/L 以下时,跨膜离子电导明显偏离了体相值,这表明该外表面带电的纳米流体二极管的离子运输由表面电荷主导. 由于 WO_3 和 NiO 都是无机电致变色材料,当该纳米流体二极管放置在 LiCl 水溶液中时,携带相反的电荷的膜可以调节离子整流行为(见图 3(c)). 此外,该纳米流体二极管的带电外表面可以促进锂离子在 WO_3 层的插入并从 NiO 层中抽出,因此,相对于玻璃结构,电致变色的响应时间大大缩短(见图 3(d)). 该工作为电致变色器件与纳米流体二极管的设计提供了新思路.

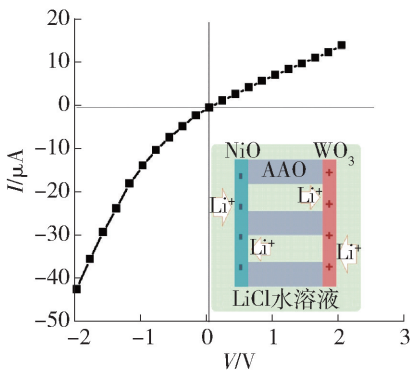
最近,受到视感细胞中光致变色调控离子运输的启发,本课题组开发了利用交替的可见光和紫外



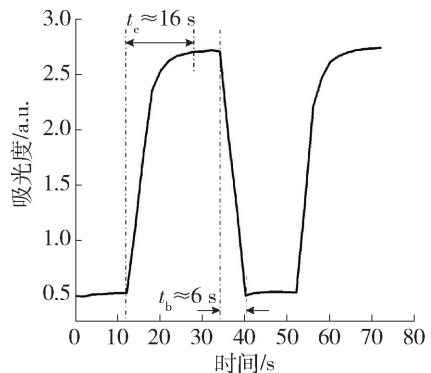
(a) 三明治结构纳米流体二极管的 $I-V$ 曲线(插图表示离子导电和非导电状态,负极面朝膜的 NiO 面(带正电荷))



(b) 跨膜离子电导与电解质浓度的关系



(c) 三明治结构的纳米流体二极管在 0.1 mol/L LiCl 溶液中的 $I-V$ 曲线

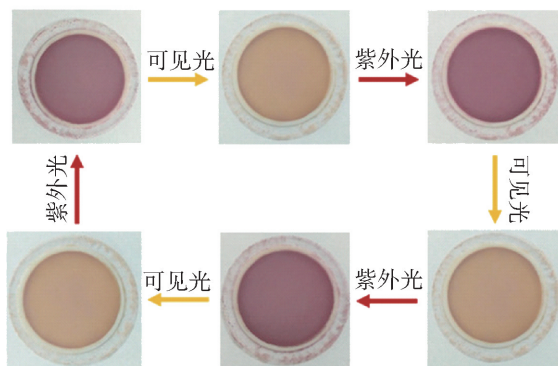


(d) 交替氧化还原电位下的原位吸光度变化

图 3 三明治结构纳米流体的离子运输特性^[41]

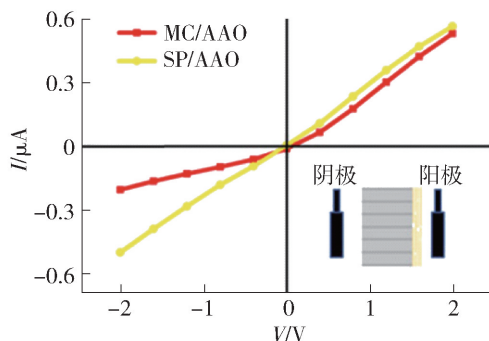
Fig. 3 Ionic transport properties of the sandwich-structured nanofluidic diodes^[41]

光调节的光致变色离子通道^[42]. 在该研究中,螺吡喃改性的蒙脱土二维纳米片被真空过滤沉积在AAO纳米通道的表面. 螺吡喃光致变色将导致蒙脱土纳米片表面电荷极性的改变,从而可逆地调节层状离子通道的离子输运特性. 层状离子通道的多种可切换的状态是通过光致变色和pH的协同作用实现的. 如图4(a)所示,可见光的照射使得螺吡喃由



(a) 在交替的可见光/紫外光照射下,可观察到层状离子通道膜的可逆光致变色现象

开环部花青(merocyanine, MC)态转变为闭环螺吡喃(spiropyran, SP)态,相应膜的颜色由紫红色变为淡黄色. 当用紫外光照射时,薄膜又恢复成紫红色,因此,在交替的可见光和紫外光的作用下薄膜可以可逆地进行光致变色. 相对应的是,由于2种状态下表面电荷状态的不同,因此在这个过程中存在不同离子输运行为(见图4(b)).



(b) 当螺吡喃发色团在MC和SP状态时的光致变色层状离子通道的I-V曲线

图4 光致变色层状离子通道的离子输运特性^[42]

Fig. 4 Illustration of ionic transport properties of the photochromic layered ion channels^[42]

2.2 表面浸润性可控设计

仿生纳米表面浸润性的改变是赋予其特定离子输运特性的另一种方式. 通常来说,通过疏水分子和亲水分子的引入结合外界环境的刺激可引起纳米通道表面浸润性的改变,在疏水状态时,电解质溶液很难进入纳米通道内部,因此纳米通道的离子传输阻力较大,而在亲水状态时电解质溶液很容易进入纳米通道内部,因此具有较小的离子传输阻力,所以,浸润性的改变将赋予纳米通道离子门控性和离子整流性等(见图5).

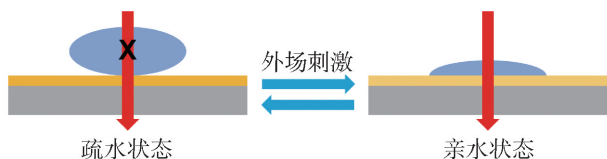


图5 智能外场调控纳米通道表面浸润性

Fig. 5 Surface wettability of nanochannel regulated by intelligent fields

大量研究表明,通过光源诱导纳米通道表面浸润性的变化可实现其门控功能^[43-47]. 例如,在本课题组前期工作^[48]中,十八烷基三甲氧基硅烷(octadecyltrimethoxysilane, OTS)修饰的TiO₂纳米管被用来构筑人工纳米通道. OTS的修饰使得TiO₂的表面浸润性从亲水性转变为疏水性. 当有紫外光辐

照时,TiO₂的光催化作用使OTS分解,进而将羧基基团引入到TiO₂尖端侧面的内表面. 孔结构的不对称性和负电表面基团导致了该纳米通道的离子整流特性.

在前期研究的基础上,本课题组构筑了TiO₂/AAO异质光响应纳米通道并利用OTS进行修饰^[49]. 如图6所示,当表面沉积OTS时,OTS中CH₃基团的疏水端使纳米通道由亲水态转变为疏水态,此时,通过纳米通道的离子电流十分小,在无光时表现为关闭状态;随着紫外光的照射,TiO₂表面发生的光催化使OTS分解从而使得TiO₂层变为亲水状态,因此降低了TiO₂层的阻力,此时纳米通道表面为打开状态,从而增大了离子电流. 在表面浸润性和表面负电荷非均匀分布的共同作用下,该异质光响应纳米通道同时表现出离子门控性和离子整流性.

浸润性切换可以调控离子门控特性,但是如何实现浸润性的可逆切换从而获得稳定且可重复的离子门控特性十分关键. 研究发现,在氧化还原电位的控制下,全氟磺酸酯掺杂的PPy具有可逆的超亲水和超疏水状态的切换^[50]. 基于这一思路,本课题组通过在AAO纳米孔膜表面包覆全氟辛烷磺酸离子(PFOS⁻)掺杂的PPy层,开发了具有高性能离子门控性的电驱动纳米通道(见图7(a)). 如图7(b)

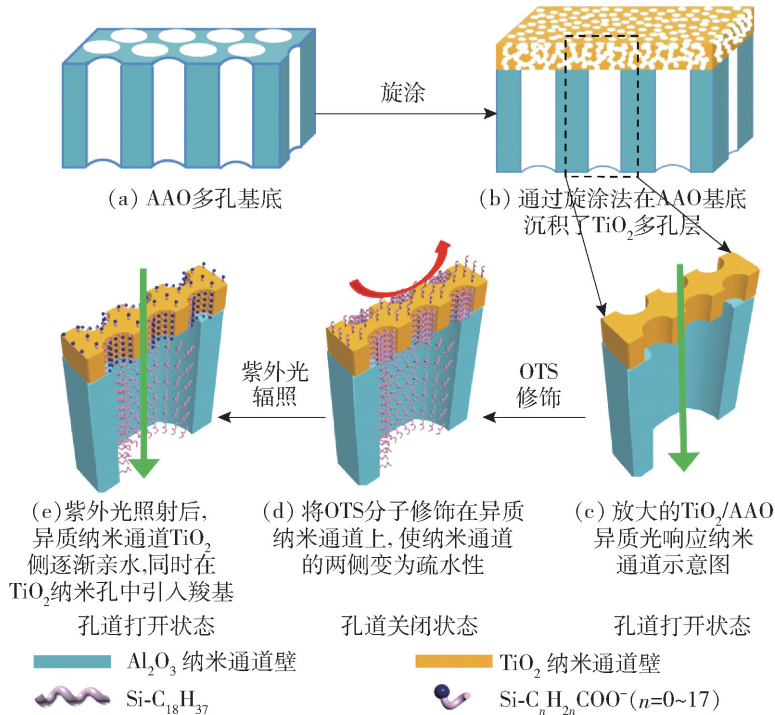


图6 OTS修饰的TiO₂/AAO异质光响应纳米通道的制备流程图^[49]

Fig. 6 Flow chart for the fabrication of OTS-modified TiO₂/AAO heterogeneous nanochannels^[49]

所示,当PPy处于氧化态时,跨膜离子电流十分小.当施加还原电位时,离子电流显著增大.此外,在氧化和还原电位交替作用下,离子电流的变化是可逆且稳定的,这表明该纳米通道体系的门控行为具有极佳的重复可循环性.为了进一步揭示其机理,由图7(c)可知,在氧化和还原电位的交替作用下浸润性也在可逆切换,这种高对比度的浸润性开关很大程度上归因于微观和纳米结构的表面以及不同氧化还原态下低表面能掺杂剂的掺杂与反掺杂过程.当氧化电位驱使PFOS⁻进入PPy膜时,此时表面表现出超疏水性;当还原电位驱使PFOS⁻脱离PPy膜时,表面转变为超亲水性(见图7(d)),因此实现了门控特性.

3 仿生智能纳米通道应用于浓差电池

浓差电池是一种将渗透能转化为电能能量转换体系,它是一种很有前途的从自然界的水中获取能源的方法.近年来,纳米通道膜因具有优异的离子选择性和高离子通量被广泛应用于浓差电池的研究中.当2种具有不同盐浓度的流体被纳米通道膜分离时,选择性的离子扩散将产生跨膜电化学电势梯度,在这个过程中将获得一定的电能^[51-54].根据纳米通道膜上的盐浓度差异的形成方式,对浓差电池的研究可以分为以下2类:直接构建浓度梯度和

响应刺激的形成浓度梯度.其中,直接构建浓度梯度通常具有高的功率密度,响应刺激的形成浓度梯度对功率输出进行智能的控制提供了可能性.

近些年来,研究人员在直接构筑浓度梯度的研究方面开展了大量的工作.例如,在Ji等^[55]的研究中,一种基于氧化石墨烯膜(graphene oxide membrane, GOM)的纳米流体反向电渗析装置(GOM-nerd)被提出,该装置含有带正电或负电的片状纳米通道.阳离子选择性氧化石墨烯(n-GOM)和阴离子选择性氧化石墨烯(p-GOM)是由负电荷氧化石墨烯(n-GO)和正电荷氧化石墨烯(p-GO)的流体诱导自组装和热稳定形成的(见图8(a)).当膜被安装在一个电化学池中时,渗透能可以从浓缩的(high concentration, HC)和稀释的(low concentration, LC)离子溶液中获得.更重要的是,通过串联GOM对来增加电压时,测试膜面积可以被扩大来提高总离子通量(见图8(b)).测试13对独立器件的输出电压时,输出电压可达2V.此外,该装置还可以通过增加GOM对的单位数和浓度梯度来为计算器和多个发光二极管等电子器件供电.

在相同浓度的2种液体中,原位外部刺激提供了另一种方法来创建跨纳米通道膜的盐浓度梯度,典型的如光响应外场刺激.在前期研究中构筑的TiO₂光响应纳米通道基础上,本课题组制备了一种

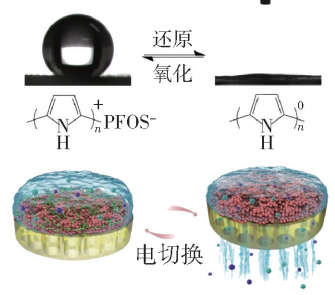
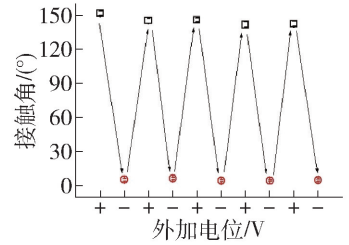
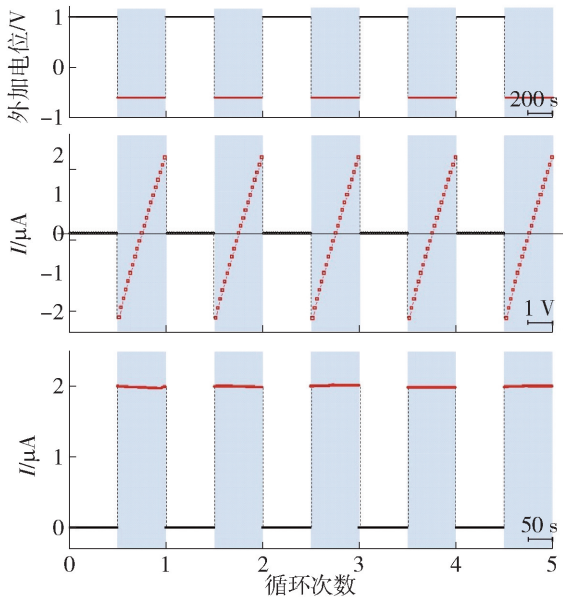
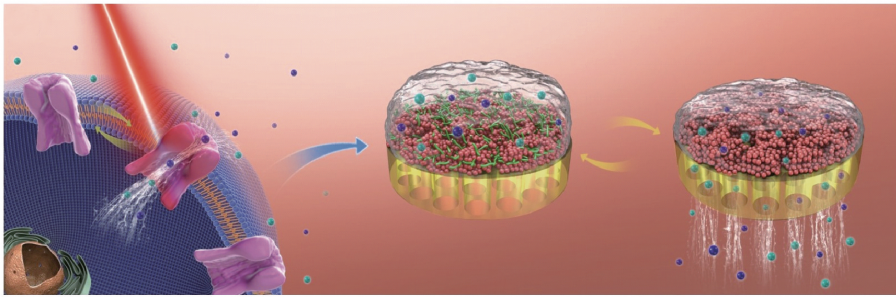


图7 纳米通道的电驱动门控特性示意图^[50]

Fig. 7 Schematic demonstration of electrically actuated gating behavior of the nanochannel^[50]

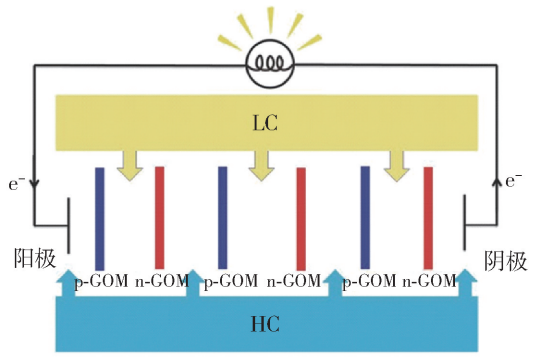
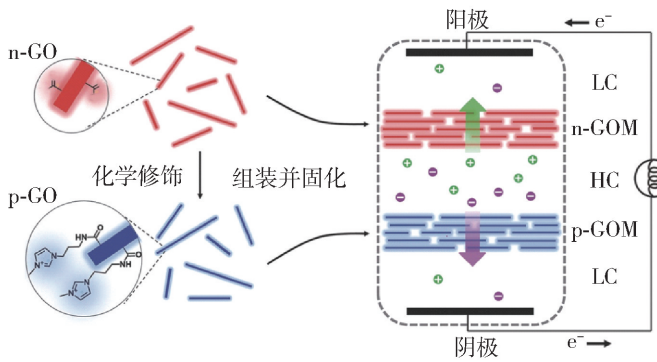


图8 基于GOM的纳米流体反渗析系统装置(GOM-NRED)^[55]

Fig. 8 GOM-based nanofluidic reverse electro dialysis device (GOM-NRED)^[55]

基于铂化 TiO₂ 纳米通道的人工集光系统,并将其应用于浓差电池中^[56]. 在该体系中,在基于不对称的光催化反应的紫外线照射下,铂化 TiO₂ 纳米通道产

生了跨膜离子浓度梯度,因此可以形成光电流(见图9(a)). 如图9(b)所示,通过调节光源的打开和关闭可以调节电流密度. 此外,随着铂纳米颗粒尺寸的

增大,光电流密度开始增大,最高达到 400 nA/cm^2 ,之后由于做功函数的增强其逐渐减小(见图 9(c)).

在进一步研究工作中,将铂纳米颗粒单侧覆盖在 TiO_2 纳米通道膜上,进一步构建了一种受光合作用启发的浓差电池(见图 9(d))^[53]. 电子供体和受体的引入可以有效提高跨膜电荷分离效率,这有助

于获得更高的光电流密度($1 \mu\text{A/cm}^2$). 可以看出,当紫外光照射开启和关闭时,会出现正向和反向的短路电流,在紫外光照射开启和关闭的几个周期内,短路电流具有良好的可逆性和稳定性(见图 9(e)(f)). 这些工作为开发由光学信号驱动和调节的浓差电池提供了思路.

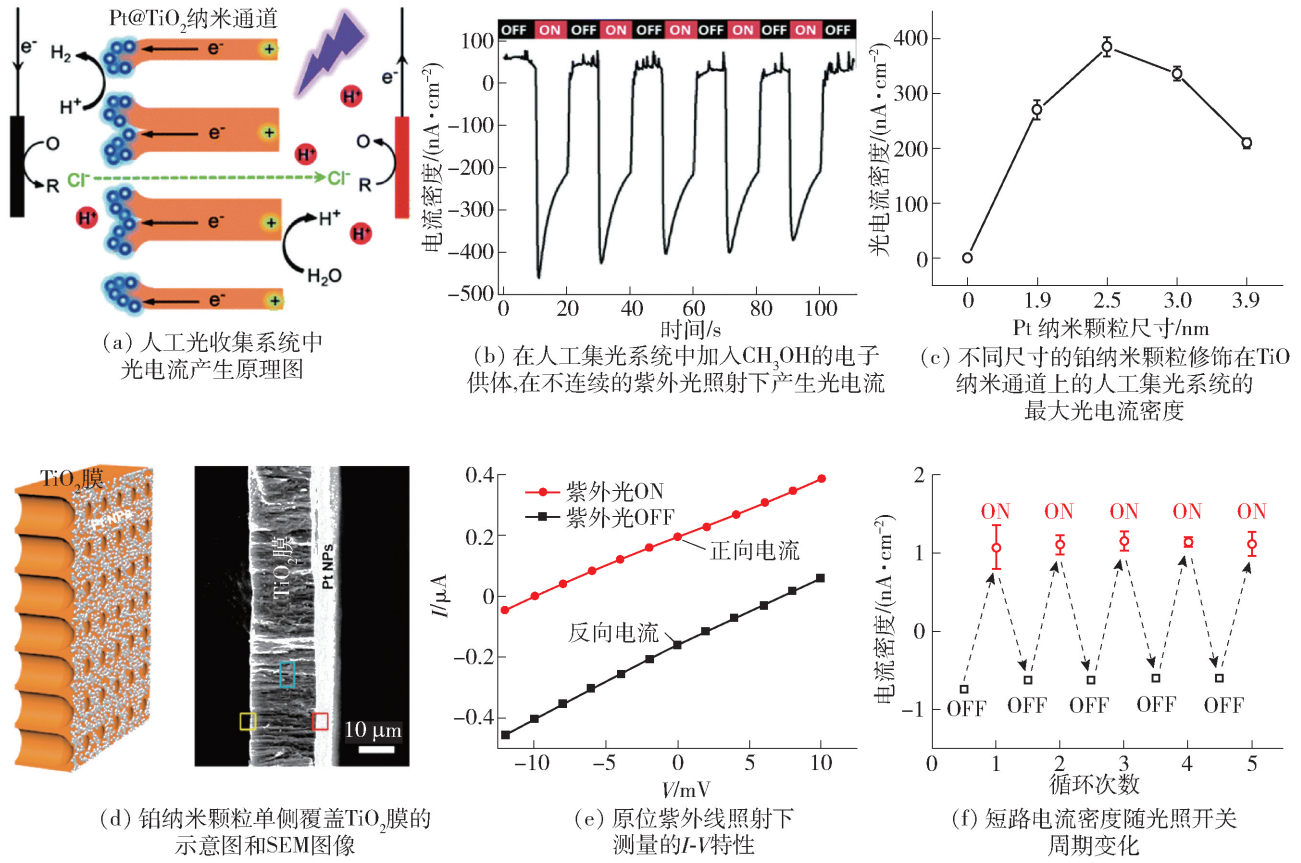


图 9 仿生光响应纳米通道的构筑^[53]

Fig. 9 Construction of biomimetic light responsive nanochannels^[53,56]

基于生物体的呼吸作用中发生的电子和质子转移(见图 10(a)),本课题组通过结合人工 PET 纳米通道构建了基于线粒体的生物浓差电池^[57]. 在该电池中,电解质中的燃料被线粒体中的多种酶分解,在具有阳离子选择性 PET 纳米通道膜上产生跨膜质子浓度差(见图 10(b)). PET 纳米通道可以通过控制质子的输运来保证电流的稳定性和连续性. 该电池可以提供的电流密度和功率密度可分别高达 0.9 mA/cm^2 和 0.91 mW/cm^2 (见图 10(c)(d)). 该工作在有效地利用生物电能方面展现出了良好的应用前景.

虽然纳米通道在浓差电池领域展现了广泛的应用前景,但是目前报道的大多数纳米流体二极管膜

均对 pH 较为敏感,对 pH 较为敏感的表面电荷将改变纳米通道的离子选择性,从而导致了其在一定 pH 范围内不稳定的离子整流^[58-61]. 因此,发展在 pH 变化的条件下具有稳定的离子输运特性的纳米通道具有十分重要的意义. 本课题组通过利用全氟磺酸离子交联共聚物的表面电荷与 pH 无关这一特性构筑了基于全氟磺酸离子层和 AAO 纳米通道的纳米流体二极管体系(见图 11(a))^[62]. 纳米流体二极管的离子整流行为与 AAO 纳米通道的孔径和离子层的厚度有一定的关系(见图 11(b)(c)). 该工作为构建在 pH 变化体系中的稳定离子输运调控研究提供了平台.

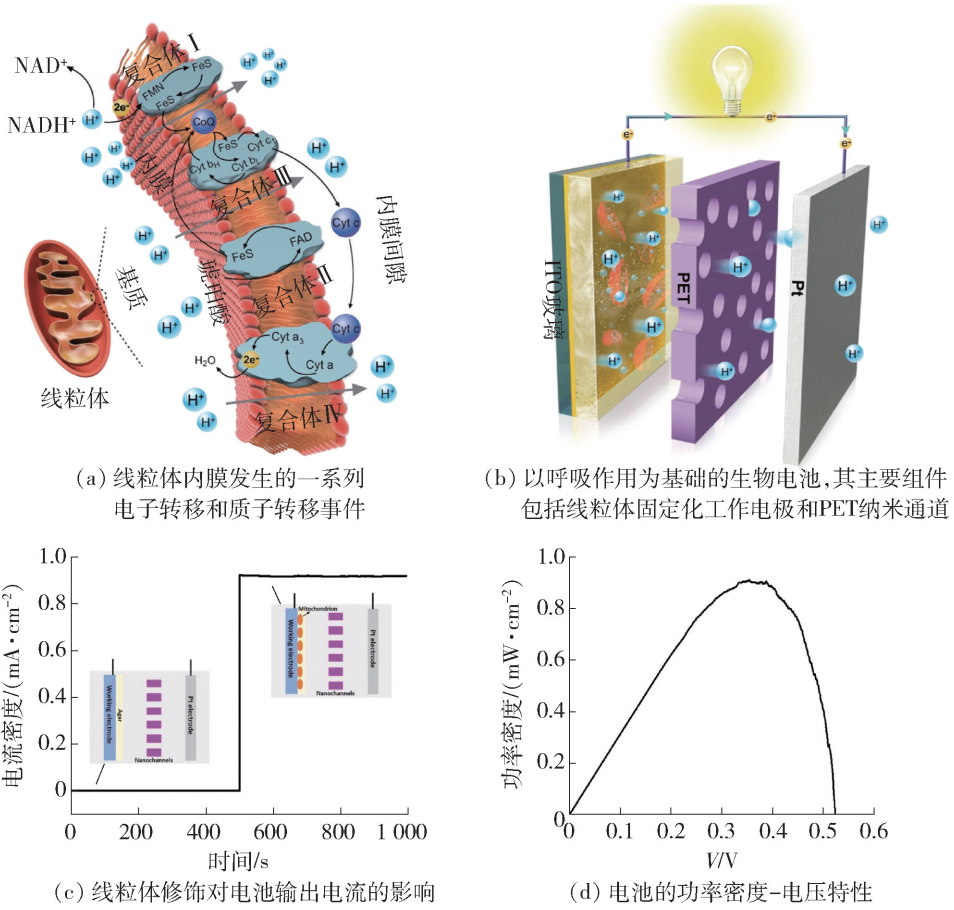


图 10 基于呼吸作用的生物电池的示意图^[57]

Fig. 10 Schematic demonstration of respiration-based biocell^[57]

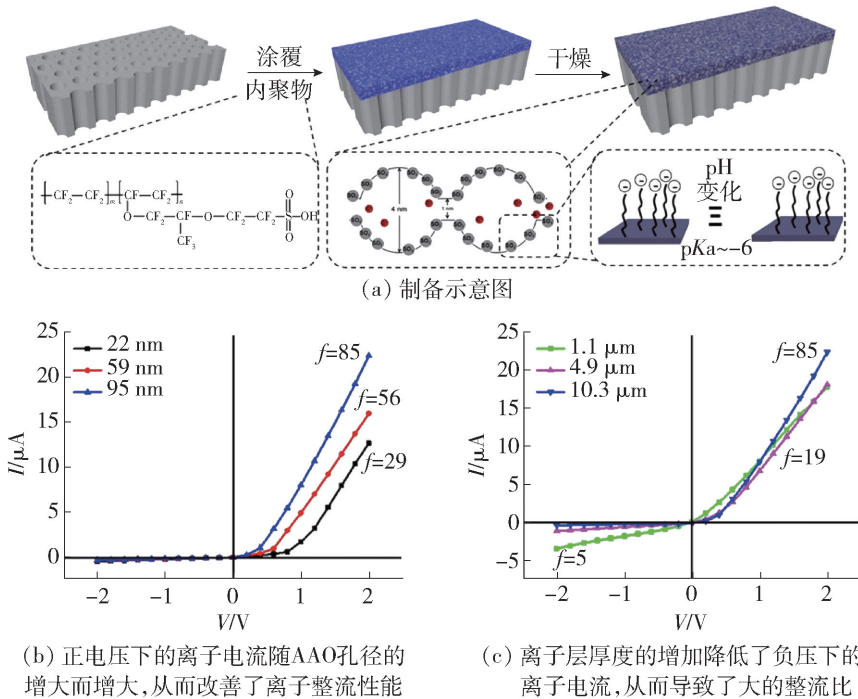


图 11 基于离子交联高聚物的纳米流体二极管膜的示意图^[62]

Fig. 11 Flowchart for the ionomer-based nanofluidic diode membrane^[62]

4 结论与展望

自然界的各种生物表现出了丰富多彩的调控功能,这为新材料体系的设计和构筑提供了大量的灵感.其中,通过模仿生物离子通道,人们开发出仿生纳米通道,其表现出类似甚至比生物纳米通道更优异的性能,并在光学传感药物释放和能量转换体系等众多领域表现出良好的应用前景.本文综述了近年来本课题组在仿生智能纳米通道的构筑及其能源领域应用方面的研究工作.包括仿生智能纳米通道的构筑和离子传输性质的可控智能调控,另外尝试将智能纳米通道应用于水系浓差电池获得绿色、高效的能量输出.基于上述研究基础,本课题组在仿生智能纳米通道领域的后续研究工作将集中于高密度能量存储与转换方面的应用,有望将其扩展至锂二次电池等离子型储能体系.期望以仿生智能纳米通道作为离子传输调控平台,解决目前锂电池中面临的离子传输相关瓶颈问题,具体而言,可分为以下几个部分.

首先是锂硫电池“穿梭效应”.多硫化物阴离子的穿梭效应是限制锂硫电池性能进一步发挥的重要因素之一.大量的研究表明,构筑离子选择性隔膜是解决上述问题的有效措施之一,多数研究采用较厚的功能性涂层与常规隔膜复合的方式来达到这一目的.然而,这种方式通常会对离子的跨膜运输造成一定的困难,从而降低了锂离子电导率.因此,如何构筑兼具高锂离子选择性和高锂离子电导率的隔膜是解决这一问题的根本方法之一.就这一点而言,仿生纳米通道所具备的离子选择性和高离子电导率等特性为构筑兼具高锂离子迁移数和高离子的电导率的高性能隔膜提供了可行的研究方向.另外,锂金属负极面临的主要问题是锂枝晶的生长问题.从根本上解决锂枝晶的生长问题须满足以下2个条件:首先,通过均匀的孔道结构来促进锂离子的均匀沉积;其次,锂枝晶的生长与阴离子的迁移密切相关,因此限制阴离子的输运是抑制锂枝晶生长的又一关键所在.综上2个条件,纳米通道均匀可控的孔道结构及其离子选择性为构筑高性能无枝晶的锂金属电池提供了良好的研究前景.然而,目前纳米通道的研究主要集中在以KCl为溶质的水系电解质中,而锂二次电池的电解质主要为以LiPF₆为溶质的有机电解质,因此,明确纳米通道在有机电解质中的离子输运机理对于探究纳米通道在锂二次电池中的研究十分关键.

此外,纳米通道的智能响应功能有助于在未来

构筑智能电子设备.在外场的作用下智能调控离子的输运是纳米通道的一个重要特性,通过合理的设计和制备,对外场刺激(光和电场等)的操控可以控制纳米通道中离子流的方向和大小.将其集成在能量转换设备时,有望为智能电子设备的构筑提供新的灵感.

参考文献:

- [1] WEN L, ZHANG X, TIAN Y, et al. Quantum-confined superfluid: from nature to artificial [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(8): 1027-1032.
- [2] GOUAUX E, MACKINNON R. Principles of selective ion transport in channels and pumps [J]. *Science*, 2005, 310(5753): 1461-1465.
- [3] FYLES T M. Synthetic ion channels in bilayer membranes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(2): 335-347.
- [4] ZHANG Z, HUANG X, QIAN Y, et al. Engineering smart nanofluidic systems for artificial ion channels and ion pumps: from single-pore to multichannel membranes [J]. *Advanced Materials*, 2019, 32(4): 1904351.
- [5] HOU X, GUO W, JIANG L. Biomimetic smart nanopores and nanochannels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2385-2401.
- [6] SPERELAKIS N, KATSUBE Y, YOKOSHIKI H, et al. Regulation of the slow Ca²⁺ channels of myocardial cells [J]. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 1996, 163(1): 85-98.
- [7] JONZ M G, BARNES S. Proton modulation of ion channels in isolated horizontal cells of the goldfish retina [J]. *The Journal of Physiology*, 2007, 581(2): 529-541.
- [8] AGRE P. Aquaporin water channels in kidney [J]. *Journal of the American Society of Nephrology*, 2000, 11(4): 764-777.
- [9] PAPPONE P A, CAHALAN M D. Pandinus imperator scorpion venom blocks voltage-gated potassium channels in nerve fibers [J]. *Journal of Neuroscience*, 1987, 7(10): 3300-3305.
- [10] CHEBIB M, JOHNSTON G A R. GABA-activated ligand gated ion channels: medicinal chemistry and molecular biology [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2000, 43(8): 1427-1447.
- [11] ROUX B, BERNÈCHE S, EGWOLF B, et al. Ion selectivity in channels and transporters [J]. *Journal of General Physiology*, 2011, 137(5): 415-426.
- [12] KIM S, NHAM J, JEONG Y S, et al. Biomimetic selective ion transport through graphene oxide membranes functionalized with ion recognizing peptides [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(4): 1255-1261.

- [13] SIGWORTH F J. Voltage gating of ion channels [J]. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 1994, 27(1): 1-40.
- [14] ALCARAZ A, RAMÍREZ P, GARCÍA-GIMÉNEZ E, et al. A pH-tunable nanofluidic diode: electrochemical rectification in a reconstituted single ion channel [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(42): 21205-21209.
- [15] SUN Z, HAN C, WEN L, et al. pH gated glucose responsive biomimetic single nanochannels [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(27): 3282-3284.
- [16] HOU X, GUO W, XIA F, et al. A biomimetic potassium responsive nanochannel: G-quadruplex DNA conformational switching in a synthetic nanopore [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(22): 7800-7805.
- [17] HAN C, HOU X, ZHANG H, et al. Enantioselective recognition in biomimetic single artificial nanochannels [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(20): 7644-7647.
- [18] ZHAO C, LI X, LI L, et al. Mimicking the binding and unbinding of Fe^{3+} with transferrin using a single biomimetic nanochannel [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(81): 9317-9319.
- [19] MATSUMOTO F, NISHIO K, MASUDA H. Flow-through-type DNA array based on ideally ordered anodic porous alumina substrate [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(23/24): 2105-2108.
- [20] KIM J, VOELKERDING K V, GALE B K. Patterning of a nanoporous membrane for multi-sample DNA extraction [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2005, 16(1): 33.
- [21] MAL N K, FUJIWARA M, TANAKA Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica [J]. *Nature*, 2003, 421(6921): 350-353.
- [22] DUAN R, XIA F, JIANG L. Constructing tunable nanopores and their application in drug delivery [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 8344-8349.
- [23] VAN DER HEYDEN F H J, STEIN D, DEKKER C. Streaming currents in a single nanofluidic channel [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(11): 116104.
- [24] VAN DER HEYDEN F H J, BONTHUIS D J, STEIN D, et al. Power generation by pressure-driven transport of ions in nanofluidic channels [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(4): 1022-1025.
- [25] WENDELL D, JING P, GENG J, et al. Translocation of double-stranded DNA through membrane-adapted phi29 motor protein nanopores [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(11): 765-772.
- [26] WEN L, TIAN Y, MA J, et al. Construction of biomimetic smart nanochannels with polymer membranes and application in energy conversion systems [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(12): 4027-4042.
- [27] ZHANG Q, ZHANG Z, ZHOU H, et al. Redox switch of ionic transport in conductive polypyrrole-engineered unipolar nanofluidic diodes [J]. *Nano Research*, 2017, 10(11): 3715-3725.
- [28] SUI X, ZHANG Z, LI C, et al. Engineered nanochannel membranes with diode-like behavior for energy conversion over a wide pH range [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 11(27): 23815-23821.
- [29] STORM A J, CHEN J H, LING X S, et al. Fabrication of solid-state nanopores with single-nanometre precision [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(8): 537-540.
- [30] HANEVELD J, JANSEN H, BERENSCHOT E, et al. Wet anisotropic etching for fluidic 1D nanochannels [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2003, 13(4): S62.
- [31] PERRY J L, KANDLIKAR S G. Review of fabrication of nanochannels for single phase liquid flow [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2006, 2(3): 185-193.
- [32] ZHANG Q, LIU Z, WANG K, et al. Organic/inorganic hybrid nanochannels based on polypyrrole-embedded alumina nanopore arrays: pH-and light-modulated ion transport [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(14): 2091-2098.
- [33] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [34] SZCZEPANKIEWICZ S H, MOSS J A, HOFFMANN M R. Slow surface charge trapping kinetics on irradiated TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(11): 2922-2927.
- [35] ZHANG Q, LIU Z, HOU X, et al. Light-regulated ion transport through artificial ion channels based on TiO_2 nanotubular arrays [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(47): 5901-5903.
- [36] DIMITRIJEVIC N M, TEPAVCEVIC S, LIU Y, et al. Nanostructured TiO_2 /polypyrrole for visible light photocatalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(30): 15540-15544.
- [37] DENG F, MIN L, LUO X, et al. Visible-light photocatalytic degradation performances and thermal stability due to the synergetic effect of TiO_2 with conductive copolymers of polyaniline and polypyrrole [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(18): 8703-8710.
- [38] GUO Y, TANG Q, LIU H, et al. Light-controlled organic/inorganic p-n junction nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(29):

- 9198-9199.
- [39] GUO Y, ZHANG Y, LIU H, et al. Assembled organic/inorganic p-n junction interface and photovoltaic cell on a single nanowire [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(1): 327-330.
- [40] LIAO J, HUANG S, NING C, et al. Potential-induced reversible switching in the tubular structure of conducting polypyrrole nanotube arrays [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(35): 14946-14949.
- [41] ZHANG Q, LIU Q, KANG J, et al. Robust sandwich-structured nanofluidic diodes modulating ionic transport for an enhanced electrochromic performance [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800163.
- [42] XIAO T, MA J, JIANG J, et al. Rod-cell-mimetic photochromic layered ion channels with multiple switchable states for controllable ion transport [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25(55): 12795-12800.
- [43] BECKSTEIN O, BIGGIN P C, SANSOM M S P. A hydrophobic gating mechanism for nanopores [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(51): 12902-12905.
- [44] VLASSIOUK I, PARK C D, VAIL S A, et al. Control of nanopore wetting by a photochromic spiropyran: a light-controlled valve and electrical switch [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(5): 1013-1017.
- [45] BRUMARU C, GENG M L. Interaction of surfactants with hydrophobic surfaces in nanopores [J]. *Langmuir*, 2010, 26(24): 19091-19099.
- [46] SMIRNOV S N, VLASSIOUK I V, LAVRIK N V. Voltage-gated hydrophobic nanopores [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 7453-7461.
- [47] PEVARNIK M, HEALY K, DAVENPORT M, et al. A hydrophobic entrance enhances ion current rectification and induces dewetting in asymmetric nanopores [J]. *Analyst*, 2012, 137(13): 2944-2950.
- [48] HU Z, ZHANG Q, GAO J, et al. Photocatalysis-triggered ion rectification in artificial nanochannels based on chemically modified asymmetric TiO₂ nanotubes [J]. *Langmuir*, 2013, 29(15): 4806-4812.
- [49] ZHANG Q, HU Z, LIU Z, et al. Light-gating titania/alumina heterogeneous nanochannels with regulatable ion rectification characteristic [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(4): 424-431.
- [50] ZHANG Q, KANG J, XIE Z, et al. Highly efficient gating of electrically actuated nanochannels for pulsatile drug delivery stemming from a reversible wettability switch [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(4): 1703323.
- [51] HE Y, WANG Z, ZHANG J, et al. A stable and long-lasting concentration cell based on a reduced graphene oxide membrane and natural resource electrolyte [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(40): 21130-21133.
- [52] DAI Q, PATEL K, DONATELLI G, et al. Magnetic cobalt ferrite nanocrystals for an energy storage concentration cell [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(35): 10595-10599.
- [53] ZHANG Q, XIAO T, YAN N, et al. Alternating current output from a photosynthesis-inspired photoelectrochemical cell [J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 188-194.
- [54] KIM S J, SONG Y A, HAN J. Nanofluidic concentration devices for biomolecules utilizing ion concentration polarization: theory, fabrication, and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 912-922.
- [55] JI J, KANG Q, ZHOU Y, et al. Osmotic power generation with positively and negatively charged 2D nanofluidic membrane pairs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 1603623.
- [56] ZHANG Q, LIU Z, ZHAI J. Photocurrent generation in a light-harvesting system with multifunctional artificial nanochannels [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(61): 12286-12289.
- [57] ZHANG Q, LI X, CHEN Y, et al. High-performance respiration-based biocell using artificial nanochannel regulation [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(24): 1606871.
- [58] SIWY Z, HEINS E, HARRELL C C, et al. Conical-nanotube ion-current rectifiers: the role of surface charge [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(35): 10850-10851.
- [59] VLASSIOUK I, SIWY Z S. Nanofluidic diode [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 552-556.
- [60] ZHANG H, HOU X, YANG Z, et al. Bio-inspired smart single asymmetric hourglass nanochannels for continuous shape and ion transport control [J]. *Small*, 2015, 11(7): 786-791.
- [61] GUO Z, WANG J, REN J, et al. pH-reversed ionic current rectification displayed by conically shaped nanochannel without any modification [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(9): 3767-3773.
- [62] XIAO T, ZHANG Q, JIANG J, et al. pH-resistant nanofluidic diode membrane for high-performance conversion of salinity gradient into electric energy [J]. *Energy Technology*, 2019, 7(5): 1800952.

(责任编辑 吕小红)