

面向分子/离子选择性分离的仿生固态一维纳米通道

张昀, 卢青青, 杨雁冰*, 袁荃*

武汉大学化学与分子科学学院, 生物医用高分子材料教育部重点实验室, 武汉 430072

*联系人, E-mail: yangyanbing@whu.edu.cn; yuanquan@whu.edu.cn

2023-02-21 收稿, 2023-03-31 修回, 2023-04-12 接受, 2023-04-25 网络版发表
国家重点研发计划(2021YFA1202400)、国家自然科学基金(21925401)、中央高校经费(2042022rc0004)、中央高校基本科研业务费专项资金(2042021kf0036、2042022kf0028)和腾讯基金项目资助

摘要 生物通道蛋白的重要功能是高速率地传输特定的分子或离子, 在维持细胞渗透压和细胞功能等方面扮演重要角色。例如, 水通道蛋白(AQPs)能够促进水分子穿透细胞膜, 同时排除质子, 在维持细胞水平衡和细胞膜的电化学势中具有重要作用。受生物通道蛋白的启发, 研究人员开发了各种具有分子/离子选择性传输能力的人工纳米通道, 探究了分子/离子在通道内部的选择性传输机制, 并探索了通道在过滤、生物传感和能量转换领域中的应用。本文主要总结了仿生固态一维纳米通道的分子/离子选择性传输机制。对固态一维纳米通道的制备方法和调控手段进行了深入总结。进一步, 我们探讨了固态一维纳米通道在分子/离子选择性分离领域的应用, 重点关注它们在气体分离和海水淡化领域的应用进展。最后, 我们总结了固态一维纳米通道在选择性分离领域面临的挑战以及未来的发展机遇。本文对于固态纳米通道的设计及其选择性分离应用领域具有一定的指导意义。

关键词 仿生, 固态一维纳米通道, 分子/离子分离, 气体分离, 海水淡化

嵌入细胞膜内的生物通道蛋白能够响应外界刺激并实现自身通道的打开和关闭, 进而调节离子的透过和排斥行为, 在调节细胞生命过程的各种生理功能中扮演着重要角色^[1,2]。例如, 作为在几乎所有生命形式中均能发现的跨膜通道, 水通道蛋白(AQPs)能够促进水穿透细胞膜, 同时排除质子, 在维持细胞水平衡和细胞膜的电化学势中具有重要作用^[3,4]。而细胞膜中的钾通道表现出高速率和特异性传输钾离子的性能, 其传输钾离子的速率是传输具有相同净电荷的钠离子的近千倍, 主要参与调控细胞间信号转导和细胞内外电解质平衡^[5,6]。探索各种通道蛋白的结构及其潜在的离子转运机制对于深入理解生物信息传输和转换, 并实现通道蛋白功能的调控是至关重要的。近年来, 具有类似生物通道蛋白结构和功能的固态纳米通道因其易于制备和调控的优势, 被相继开发并应用于超快的离子传输和选择性分离领域^[7-9]。

固态纳米通道是指在纳米通道的横截面上至少有一个维度如长度或宽度介于 100 nm 的范围内^[10]。依据横截面的结构和维度, 固态纳米通道可分为固态一维纳米通道和固态二维纳米通道。其中, 固态一维纳米通道的横截面长度和宽度均小于 100 nm, 主要包括一维纳米孔和纳米管^[11]。固态一维纳米通道具有类似

于天然通道蛋白的单一维度离子运输路径,纳米通道的几何形状和表面官能团可
调。目前,已经发展出具有不同物质传输性能的固态一维纳米通道,这些通道展
现出类似于天然通道蛋白的物质传输行为,包括选择性,整流现象以及门控效应
等^[12~14]。由于其结构和表面性质的多样性,固态一维纳米通道已被广泛用于研
究限域空间内的离子/分子传输机理,在海水淡化、生物传感、能量存储和转换
等领域中展现出巨大应用潜力^[15~20]。

在本文中,我们从固态一维纳米通道的制备方法和选择性分离应用的角度总
结了具有分子/离子选择性传输性质的固态一维纳米通道的最新研究进展。首先,
我们总结了固态一维纳米通道的分子/离子筛分机制。随后介绍了自下而上和自
上而下制备固态一维纳米通道的方法。进一步,我们从气体分离和海水淡化领域
讨论了固态一维纳米通道在分子/离子选择性分离中的应用。最后,我们讨论了
选择性固态一维纳米通道面临的主要挑战,并展望了其未来的发展前景。希望本
文能够帮助读者对固态一维纳米通道有更全面的了解,从而促进固态一维纳米通
道的设计和在离子/分子选择性分离领域的进一步探索。

1 分子/离子选择性分离机制

固态一维纳米通道的分子/离子的筛分机制主要依赖于纳米通道与分子/离子
之间的相互作用,主要的分离机制包括尺寸筛分作用,电荷效应,浸润性以及通
道-客体相互作用(图 1)^[16]。

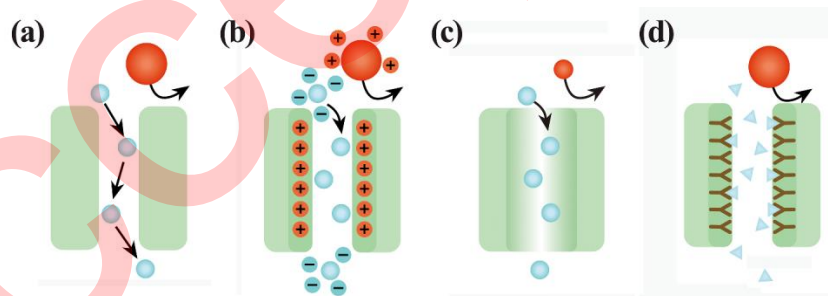


图 1 固态一维纳米通道的分子/离子选择性分离机制。(a) 尺寸筛分; (b) 电荷
效应; (c) 浸润性; (d) 通道-客体相互作用^[16], Copyright © 2021 Springer Nature.
Figure 1 The mechanism of molecular/ion selective separation in solid-state 1D
nanochannels. (a) Size sieving; (b) Charge effects; (c) Wettability; (d) Channel-guest
interactions^[16], Copyright © 2021 Springer Nature.

1.1 尺寸筛分作用

尺寸筛分作用是利用固态一维纳米通道的空间限域作用来实现不同尺寸分
子/离子的选择性分离(图 1(a))。尺寸筛分作用通常发生在当通道尺寸与单个
分子或离子大小相近的情况下,只有直径等于或小于通道尺寸 of 分子或离子才能
通过固态纳米通道,尺寸不匹配的物质则被通道排斥^[21]。值得注意的是,尺寸
比水合离子直径小的纳米通道也能用于选择性传输这些水合离子。因为在狭窄的

通道入口处, 水合离子通常能够脱离或重新排列其水合结构以适应通道的大小。由于水合离子在纳米通道入口处脱水能力不同同时脱水后的离子直径也不同, 因此固态一维纳米通道产生了依赖于通道尺寸的离子选择性^[22~24]。

1.2 电荷效应

通过静电排斥或者静电吸引, 电荷效应在维持固态一维纳米通道分子/离子选择性中扮演重要角色(图 1 (b))。例如, 表面带有正电的纳米通道排斥阳离子进入通道, 同时快速传输阴离子。通过调节通道表面的电荷, 固态一维纳米通道对某种电荷离子的选择性能被显著增强或者实现反转。带电纳米通道的离子选择性与静电相互作用的特征长度密切相关, 该特征长度又称为德拜屏蔽长度(λ_D), 定义为:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2N_A e^2 I}}, \quad (1)$$

其中, ϵ 是溶液的介电常数; k_B 、 T 和 N_A 分别是玻尔兹曼常数、开尔文温度和阿伏伽德罗数; I 是溶液的离子强度; e 是基本电荷。德拜屏蔽长度反映了在带电纳米通道表面或离子附近形成的反离子屏蔽层的厚度。

带电固态一维纳米通道和分子/离子的静电相互作用往往需要限制在德拜长度以内, 即两者表面的带电层发生交叠时, 静电效应才能发挥作用。在德拜长度以外, 带电纳米通道和离子的有效电荷容易被其外围吸引的反离子所屏蔽, 导致两者的静电相互作用被削弱。因此, 当固态一维纳米通道的半径(r)与德拜屏蔽长度相当或者小于德拜屏蔽长度时($r \leq \lambda_D$), 离子在通道内的传输严格受到通道表面的电荷限制^[24]。当通道尺寸大于德拜长度时($r \gg \lambda_D$), 由于电荷效应, 纳米通道仍然具有一定的离子选择性^[25]。这与沿着带电纳米通道壁迁移形成的表面电导与体相电导(由溶液中的阴阳离子组成)的相对大小相关。当通道表面电导显著大于体相电导时, 在纳米通道两端施加电压后, 带电纳米通道表面的反离子迁移速率显著大于体相中的电荷输运速率, 导致带电纳米通道表面的有效电荷增加, 从而吸引更多的反离子用于抗衡表面电荷, 使得纳米通道表现出显著的反离子选择性^[26]。通过在通道表面进行聚合物修饰或者调节溶液 pH, 固态一维纳米通道的表面电荷能被有效调控, 进而纳米通道的离子选择性也能被精确调谐。而通过将两个带有不同电荷的纳米通道耦合在一起, 构建的异质电荷纳米通道显示出更加多样的离子选择性传输行为。

1.3 浸润性

随着固态一维通道的尺寸逐渐缩小到纳米尺度, 纳米通道内部的流体运动和物质传输行为发生了较大变化。纳米通道界面处的浸润性在物质选择性传输中起到了至关重要的作用(图 1 (c))^[27]。对浸润性的理解可以描述为在亲水性纳米通道表面, 亲水分子通常能发生聚集并快速渗透通过纳米通道, 此时纳米通道为浸润性通道; 而在疏水纳米通道表面, 由于亲疏水性的差异巨大, 亲水分子往往被排斥从而难以渗透通过纳米通道, 此时的纳米通道则为非浸润性通道。对于疏

水分子,情况则完全相反^[28,29]。利用不同分子亲疏水性的差异,通过合理调节纳米通道表面浸润性,科学家们已经成功实现了油水分离以及气液分离^[15]。

1.4 通道-客体相互作用

通道和客体相互作用赋予了固态一维纳米通道更加广泛的分子或离子选择性,它们往往基于一些弱相互作用以及特异性的生物识别(图 1(c))。几种弱相互作用,包括氢键相互作用、 π - π 相互作用、范德华力和配位作用,在纳米通道对分子和离子选择性输运中扮演着重要地位^[15]。例如,在含有丰富且连续氢键网络的固态一维纳米通道中,客体分子的传输往往受到氢键的影响。由于氢键网络的灵活性,纳米通道中有效的传质通道能够适应占据通道的客体分子空间要求的变化,这种独特的优势强化了通道和客体的相互作用,增加了通道对于客体分子的选择性^[30]。其他几种弱相互作用在诱导固态一维纳米通道表现客体选择性方面表现出和氢键类似的性质。特异性的生物识别作用使得固态一维纳米通道具有更加专一性的分子/离子传输行为。目前已经应用于固态一维纳米通道的生物识别作用包括抗原-抗体相互作用,酶-底物相互作用,核酸互补识别,适配体-靶标相互作用等。这些生物识别作用使得固态一维纳米通道具有出色的选择性运输和结合靶标的能力,展现出在生物传感和可控药物输运领域应用的良好潜力^[31-33]。

值得一提的是,由于固态一维纳米通道的尺寸范围从原子尺度到纳米尺度,与一些相互作用的有效距离恰好匹配,因此纳米通道中分子/离子选择性传输机制并不仅仅是单一的通道尺寸,电荷效应以及通道-客体相互作用,而是几种机制共同作用的结果^[24]。Shen 等人^[34]利用化学气相沉积法制备了超薄(<1 nm)的有序共轭聚合物框架(CPF)薄膜,并验证了其海水淡化性能。CPF 框架材料具有规则的菱形亚纳米孔径(3.7 \AA),能够实现有效的盐离子截留,截盐率高达 99.5%。理论计算表明水分子通过在 CPF 疏水通道内形成连续的三维网络,从而快速地穿过分离膜。显而易见的是,CPF 膜中尺寸排阻和亲疏水相互作用共同促进了水分子的高效选择性传输。此外,在窄的带电固态一维纳米通道传输水合离子时,由于空间限域导致的离子脱水效应增加了通道的离子选择性,同时,带电纳米通道与离子的静电相互作用进一步影响纳米通道对离子的选择性。当两种因素造成的离子选择性相悖时,此时纳米通道的选择性通常由作用较强的一方决定。一些研究表明,在低表面电荷密度下,脱水效应控制离子选择性,而在高表面电荷密度下,静电相互作用支配着纳米通道的离子选择性^[35]。综上所述,通过合理集成以上多个关键机制,固态一维纳米通道的分子/离子选择性能被有效的调谐甚至反转,这对于固态一维纳米通道在海水淡化、离子筛分、离子二极管、生物传感等领域的应用具有重要意义^[36]。Shen 等人^[16]详细讨论了不同孔径不同类型的固态纳米通道及其传输机制,对于开发适用于不同环境和分离对象的纳米通道分离膜具有十分重要的指导作用。此外,他们首次系统讨论了量子效应在 \AA 尺寸纳米通道中的选择性传输作用,对于开发具有超快选择性传输能力的亚纳米通道提供了充足的理论依据和指导作用。

2 固态一维纳米通道的制备和调控方法

从制备方法进行分类, 固态一维纳米通道可分为由单体自下而上组装形成的一维纳米通道, 例如碳纳米管和共价有机骨架 (COF) 纳米通道, 以及通过物理或化学方法对材料进行刻蚀形成的固态一维纳米通道, 这类自上而下的制备方法包括利用离子束蚀刻技术制备的聚合物纳米通道和电子束曝光形成的固态纳米孔等^[37]。通过调控制备过程中所使用的单体或反应条件, 或者对制备的纳米通道表面进行功能化, 能够精确控制固态一维纳米通道的尺寸和通道表面电荷、官能团等, 进而有效调节固态一维纳米通道的分子/离子分离选择性^[1]。本节将详细介绍自下而上法和自上而下法制备固态一维纳米通道的策略以及相应纳米通道对于分子/离子的选择性分离机制。

2.1 自下而上法

自下而上法制备固态一维纳米通道通常利用小的构筑单元如原子、分子或离子, 通过强的化学键作用包括共价键、离子键和配位键等组装形成本征具有纳米级一维通道的材料。自下而上法主要包括化学气相沉积 (CVD) 和分子自组合法等。

CVD 是制备碳纳米管 (CNT) 固态一维纳米通道的常用方法, 在实验室和工业领域均具有广泛的应用, 制备效率较高^[38,39]。CVD 法制备 CNT 固态一维纳米通道的原理是, 载气将气化的催化剂前体、促生长剂和碳源运载到基底材料表面, 在高温下, 这些化合物发生气相化学反应, 包括热分解、氢气还原、氧化和置换反应等, 最终在基底材料上生长形成碳纳米管固态一维纳米通道。通过调控 CVD 制备工艺中的关键参数, 例如前驱体种类、基底材料、生长温度和气体流量, 能够有效调控碳纳米管的孔径、长度等参数。

CVD 生长的碳纳米管固态一维纳米通道具有与实际生物离子通道相似的原子级尺寸, 适用于模拟生物离子通道的功能或作用。为了充分探索碳纳米管仿生离子通道的应用潜力, 科学家们广泛研究了 CNT 纳米通道中的离子传输行为。碳纳米管具有的超疏水通道内壁能够降低分子/离子与通道壁的相互作用, 使得分子/离子能够在 CNT 通道内高效传输^[40]。研究表明, 缩小 CNT 尺寸有利于提高分子/离子传质速度以及 CNT 通道的选择性传输能力。Tunuguntla 等^[41]发现 0.8 nm 直径的 CNT 显示出高于生物离子通道的质子输运速率, 其速率几乎是质子在 2.2 nm 直径 CNT 中传输速率的两倍, 这一现象可能与水分子在限域空间内往往形成一维单分子链进行传输相关 (图 2 (a))。鉴于 CNT 固态一维纳米通道优异分子/离子传输性能, Song 等人^[42]报道了定向排布的 CNT 阵列, 在尺寸筛分作用下展现出良好的盐离子/水分子选择性分离性能。适当缩小 CNT 的孔径尺寸, 能够提高盐离子截留率的同时确保水渗透率不受影响 (图 2 (b))。

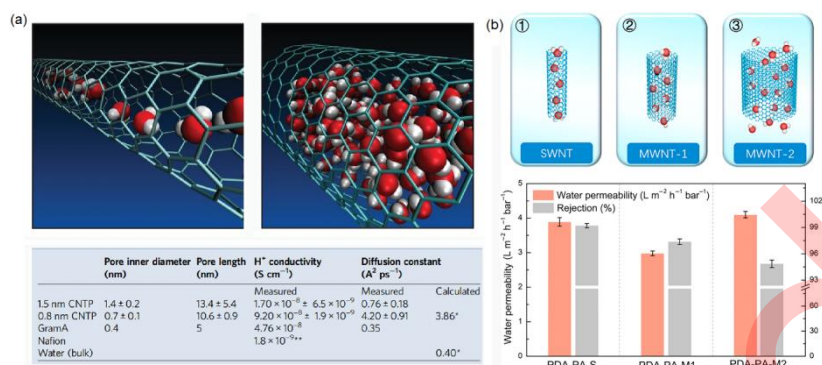


图 2 CNT 固态一维纳米通道。(a) 不同直径 CNT 内的水分子流动模型 (0.8 nm (左) 和 1.5 nm (右)), 以及质子传输速率对比^[41], Copyright © 2016 Springer Nature; (b) 不同尺寸 CNT 的水分子渗透率和截盐率^[42], Copyright © 2022 Elsevier B.V.

Figure 2 CNTs Solid-state 1D nanochannels. (a) Molecular models showing water molecules in CNT nanochannels with different diameters (0.8 nm (left) and 1.5 nm (right)), as well as comparison of proton transport rate^[41], Copyright © 2016 Springer Nature; (b) Water permeability and salt rejection of CNTs with different diameters^[42], Copyright © 2022 Elsevier B.V.

对 CNT 通道进行修饰能够赋予 CNT 更加多样的分子/离子传输性质。例如, 在 CNT 纳米通道内部插入两性脂质分子, 由于脂质分子在通道内的组装以及离子-脂质分子之间的相互作用, 将 CNT 的离子传输速率提高了五倍以上。而插入电中性或带负电荷的分子时, CNT 的离子传输速率被显著降低^[43]。最近, 通过调控 CNT 端口处的电荷分布来调控 CNT 纳米通道的分子/离子选择性传输性质逐渐新兴起来。Wang 等^[44]通过氧等离子体刻蚀在碳纳米管端口处接枝了羧基官能团, 赋予了 CNT 良好的阳离子选择性。Peng 等人^[45]在 CNT 的端口处分别接枝了两种带有不同电荷的聚合物链, 包括聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDAC) 和聚苯乙烯磺酸 (PSS), 构建了基于 CNT 固态纳米通道的离子二极管, 该 CNT 离子二极管表现出出色的离子整流行为以及阴阳离子的双向选择性传输能力。

除了 CVD 法, 自组装法是自下而上法制备固态一维纳米通道的典型方法。自组装法被定义为在初始无序系统中, 不同部件通过调节内部相互作用实现无序到有序排列的过程。通过自组装方法, 科学家们已成功制备了具有结构清晰、孔隙率高、孔径可调且周期性排布的共价有机骨架材料 (COFs), 并将之应用于选择性分离、离子传导、电化学能量转换和存储等诸多领域。

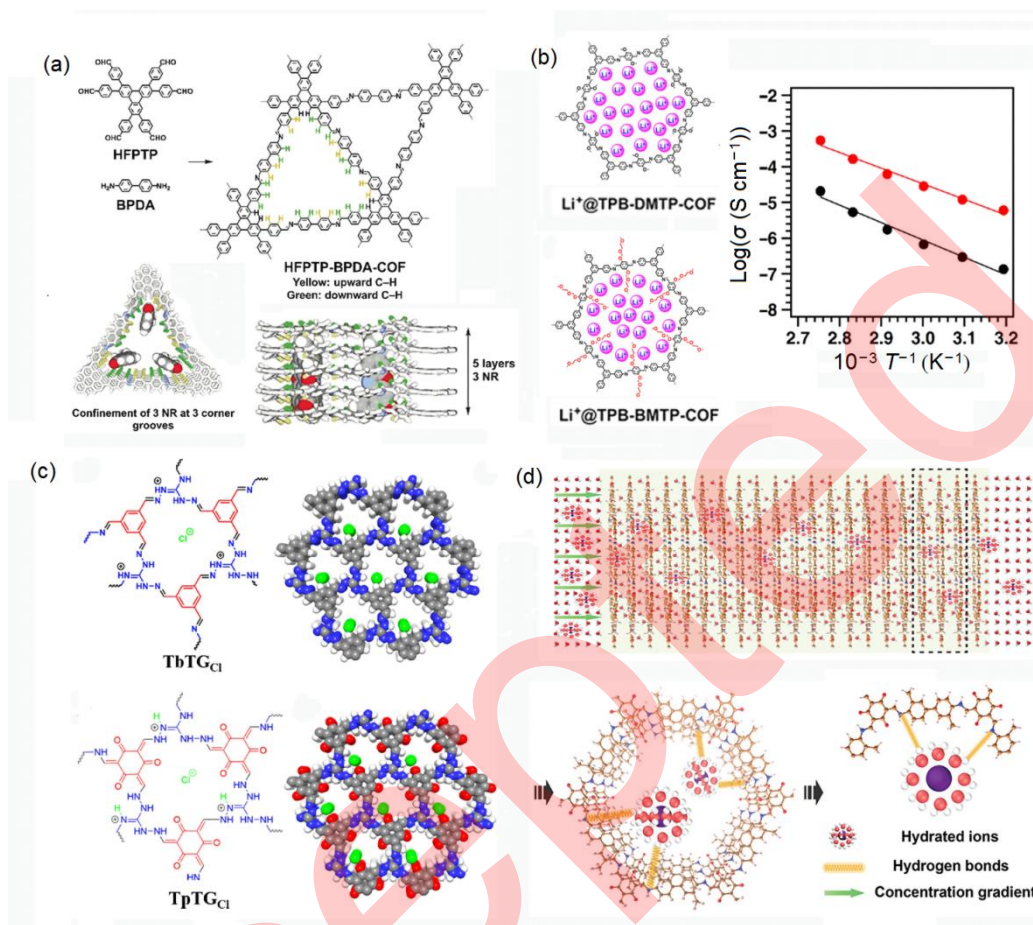


图 3 COFs 固态一维纳米通道。(a) HFPTP-BPDA-COF 的制备以及尺寸识别和纳米限域过程^[46], Copyright © 2019 Wiley - VCH GmbH; (b) 寡聚环氧乙烷链掺入 COFs 的示意图以及 Li^+ 离子传输性质^[47], Copyright © 2018 American Chemical Society; (c) Tb-COFs 和 Tp-COFs 的结构式和比例模型^[48], Copyright © 2021 Elsevier B.V.; (d) COFs 纳米通道与水合离子的氢键相互作用示意图^[30], Copyright © 2021 Wiley - VCH GmbH

Figure 3 COFs solid-state 1D nanochannels in. (a) Preparation of HFPTP-BPDA-COFs and the schematic of size identification and nanoconfinement^[46], Copyright © 2019 Wiley - VCH GmbH; (b) Schematic representation of COFs before and after the oligo(ethylene oxide) chains incorporation and Li^+ transport properties^[47], Copyright © 2018 American Chemical Society; (c) Structural formulas and scale models of Tb-COFs and Tp-COFs^[48], Copyright © 2021 Elsevier B.V.; (d) Schematic of the hydrogen bond interaction between COF nanochannels and hydrated ions^[30], Copyright © 2021 Wiley - VCH GmbH

鉴于 COF 材料精确定制的有序 1D 通道和均一的孔径分布, COF 纳米通道对于分子/离子展现出出色的尺寸筛分性能^[49,50]。Wang 等人^[46]基于拓扑引导的缩聚法利用 2,3,6,7,10,11-六(4-甲酰苯基)三联苯(HFPTP)和 4,4'-二氨基联苯(BPDA)

合成了具有稳定三角形孔窗形状和离散孔径分布（1.55 nm）的 HFPTP-BPDA-COF 固态一维纳米通道, 实现了香豆素 6 和尼罗红的选择性分离。每层 COF 的孔窗和孔壁协同作用保证了三角形孔窗的稳定性, 使得 COF 能够在尺寸筛分作用和静电相互作用下允许尼罗红选择性通过而不允许香豆素 6 通过（图 3（a））。

值得注意的是, 由于组成 COF 的有机单体和侧链基团具有较强的可设计性, COF 纳米通道的尺寸和表面电荷能够被有效调制, 因此 COF 的分子/离子选择性传输性能具有可广泛调节的空间。Xu 等人^[47]通过将 2,5-二甲氧基对苯二甲醛（DMTP）单体替换为 2,5-双（（2-甲氧基乙氧基）甲氧基）对苯二甲醛（BMTP）单体, 在 COF 通道中引入了寡聚环氧乙烷链, 该寡聚链促进了离子键的解离, 降低了离子传输的能量势垒, 显著提高了锂离子传导速率（图 3（b））。Hou 等人^[51]利用碳碳双键的化学加成反应, 实现了将聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）原位接枝在侧链含有乙烯基的 COF 材料上, 为锂离子高速传输通道的构建提供了一种新思路。近年来, 通过由对阴离子或阳离子骨架与相应的抗衡离子组成的离子型 COF 被广泛研究。学者们探讨了纳米通道表面电荷以及弱相互作用对 COF 的分子/离子传输的巨大影响。Cao 等人^[52]报道了将磺酸根离子引入 COF 纳米通道后, 带负电荷的磺酸盐提供静电相互作用促进锂离子传导的现象。Yang 等人^[48]通过更换组成 COF 的单体, 将 1, 3, 5-苯三甲醛（Tb）替换为 1, 3, 5-三甲酰间苯三酚（Tp）以调节阳离子 COF 的通道表面电荷密度, 显著提高了 COF 对于单价离子和多价离子的分离选择性（图 3（c））。在分子/离子分离机制小节, 我们提到氢键能够显著影响纳米通道对于水合阳离子的选择性传输能力。Sheng 等人^[30]采用自组装策略制备了具有丰富氢键位点的亚纳米尺寸 COF 通道, 发现 COF 通道中的氢键网络有利于实现单价/多价阳离子的有效筛分, 提高离子渗透率和选择性（图 3（d））。

2022 年, Cao 等人^[53]利用 Williamson 醚合成反应在含有苯酚基团的 COF 纳米通道壁上引入了不同的电荷基团, 包括磺酸基团和季铵基团。随着带电基团的引入, 具有均一孔径分布的垂直孔道结构 COF 纳米通道展现出更加高效和选择性的离子传输性能。除了利用共价交联调节 COF 纳米通道的表面电荷和通道结构, 学者们还通过非共价交联将聚乙二醇（PEG）掺入具有阴离子、中性或阳离子骨架的 COF 中。PEG 调节了通道的结构, 为离子传输提供了高效的传输介质, 大幅提升了 COF 通道的离子传质速度^[54]。

总而言之, 自下而上法为设计具有精确亚纳米尺寸和有序通道结构的固态一维纳米通道提供了绝佳的方案, 为设计具有优异分子/离子选择性传输能力的纳米通道奠定了基础, 对于促进一维固态纳米通道在生物传感、选择性分离、能量转化与收集领域的应用具有重要意义。

2.2 自上而下法

自上而下法制备固态一维纳米通道的方法主要利用各种化学或物理手段对基底材料如聚合物膜、金属膜、原子薄层二维材料等进行处理, 在基底材料中引入单个或多个贯穿整个薄膜的纳米通道, 具体可分为离子径迹刻蚀、电子/离子束光刻法。

离子径迹刻蚀技术由高能重离子辐射、紫外敏化和化学蚀刻三个连续的过程组成。利用该技术,科学家们已成功在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚碳酸酯 (PC)、聚酰亚胺 (PI) 等聚合物膜基底中制备了尺寸分布在几十纳米至几百纳米之间的纳米通道^[55]。理论计算表明,纳米通道的尺寸以及几何形状对纳米通道的分子/离子传输行为具有重要影响^[12]。通过改进离子径迹刻蚀的工艺参数和制备流程,科学家们已开发了非对称离子径迹刻蚀技术,将纳米通道的形状从圆柱形和圆锥形通道拓展至雪茄形、沙漏形、子弹形以及非对称沙漏形等(图 4 (a))^[36]。对不同形状纳米通道的分子/离子传输过程研究显示,纳米通道的狭窄开口会显著影响纳米通道的传输行为,例如在利用尺寸筛分作用进行分离时,通道的狭窄开口可以有效阻碍分子/离子的通过。对于带电纳米通道,由于狭窄的开口位置电荷密度最高,开口处分子或离子受到通道的电荷效应最为显著^[12]。

离子径迹刻蚀过程中使用的高能离子造成纳米通道壁周围的 C-H 键被氧化为羧基,因此蚀刻过程在聚合物纳米通道表面引入了大量的负电荷,使得纳米通道具有较好的离子选择性。Hsu 等人^[56]利用离子径迹刻蚀技术在 PET 膜中制备了漏斗形纳米通道,含有丰富的表面负电荷,将由盐度梯度产生的吉布斯自由能转化为电能。通过调节溶液的 pH, PET 膜中的纳米通道因离子径迹刻蚀携带的表面羧基在质子化状态和非质子化状态之间转变,从而实现纳米通道中离子选择性传输过程的有效调控(图 4 (b))。通过在不同形状的聚合物纳米通道中引入非对称 pH 环境,科学家实现了对纳米通道狭窄开口两端表面电荷的有效调控,赋予了纳米通道多样的离子选择性传输行为^[12]。然而,纳米通道表面因离子径迹刻蚀引入的电荷密度和电荷类型有限,并且刻蚀获得的纳米通道尺寸通常较大 (> 50 nm),表面电荷对溶液中分子/离子的选择性传输作用有限。因此,科学家们试图通过在纳米通道表面修饰各种带电分子和功能性聚合物,以实现纳米通道表面电荷以及电荷密度的有效调控^[7]。目前,科学家们已成功利用溶液化学共价修饰、静电自组装和等离子体修饰等手段在纳米通道表面修饰各种带电分子以及单层或多层聚合物分子。例如,Chen 等人^[57]通过对离子径迹刻蚀得到的 PEI 子弹形纳米通道进行硅烷化处理,成功在纳米通道表面共价连接上 3-氨丙基三甲氧基硅烷 (APTMS),将负电的纳米通道转换为带正电的纳米通道,实现了阴阳离子选择性的转变(图 4 (c))。Wu 等人^[58]利用动态共价相互作用驱动的层层自组装方法在 PET 刻蚀形成的锥形纳米通道中修饰了热响应聚合物 PBOB-PNIPAM 和 PMan (图 4 (d))。PBOB-PNIPAM 和 PMan 在纳米通道表面的层层组装有效调节了纳米通道的尺寸,进而调控了通道表面的离子电荷密度,实现了对纳米通道阳离子选择性的有效调控。此外,还可以通过调控环境温度来调控聚合物的构象,进而实现对通道表面电荷密度的有效调控。

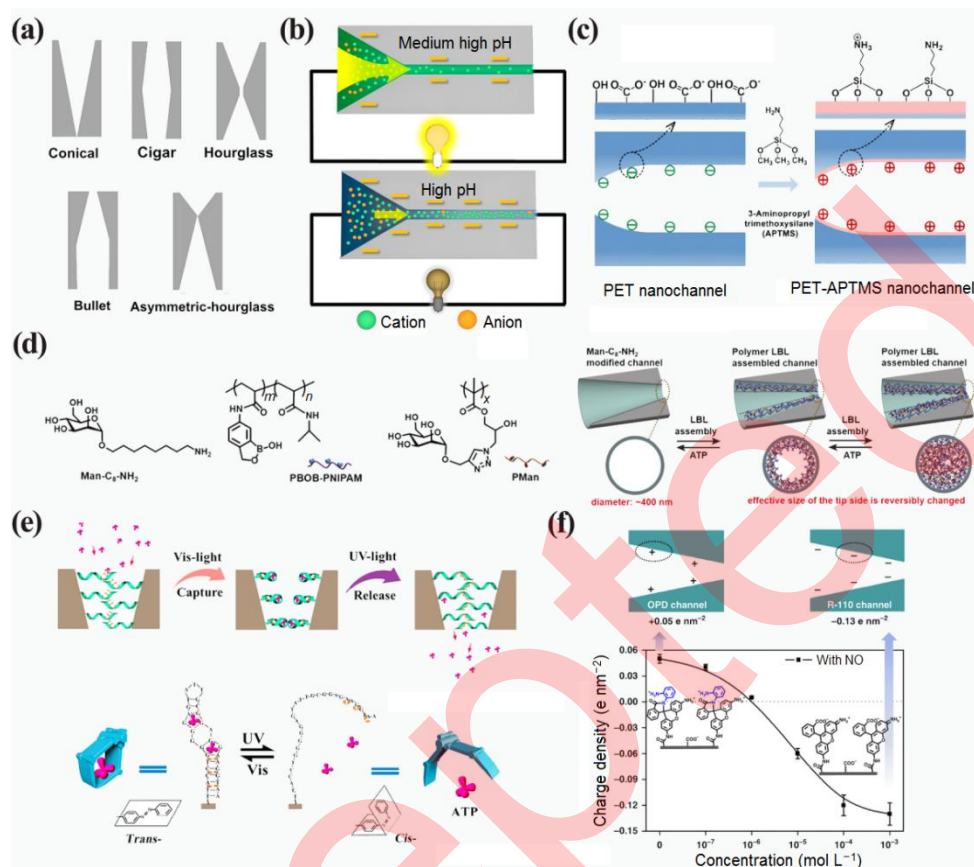


图 4 聚合物固态一维纳米通道。(a) 不同形状的聚合物纳米通道(锥形、雪茄形、沙漏形、子弹形、非对称沙漏形)^[36], Copyright © 2015 Elsevier B.V.; (b) 不同 pH 环境下, 纳米通道表面电荷及渗透能转换示意图^[56], Copyright © 2019 American Chemical Society; (c) APTMS 改性前后纳米通道表面电荷示意图^[57], Copyright © 2020 American Chemical Society; (d) PBOP-PNIPAM 和 PMan 的结构式以及层层组装示意图^[58], Copyright © 2019 Wiley - VCH GmbH; (e) ATP 核酸适体改性的纳米通道内可控转运 ATP 示意图及转运机理示意图^[59], Copyright © 2018 American Chemical Society; (f) NO 响应纳米通道示意图和纳米通道表面电荷随 NO 浓度的变化情况^[60], Copyright © 2019 Springer Nature.

Figure 4 Solid-state 1D nanochannels in Polymers. (a) Polymer nanochannels with different shapes (conical, cigar, hourglass, bullet, and asymmetric-hourglass)^[36], Copyright © 2015 Elsevier B.V.. (b) Schematic diagram of surface charge and permeability energy conversion under different pH^[56], Copyright © 2019 American Chemical Society. (c) Schematic of the surface charge in nanochannels before and after APTMS modification^[57], Copyright © 2020 American Chemical Society. (d) Structural formula and layer-by-layer assembly diagram of PBOP-PNIPAM and PMan^[58], Copyright © 2019 Wiley-VCH GmbH. (e) Schematic representation of the controlled transport of ATP in ATP aptamer modified nanochannel, as well as the selective transport mechanism^[59], Copyright © 2018 American Chemical Society. (f) Schematic illustration of NO-responsive nanochannel and the surface charge in nanochannel versus NO concentration^[60], Copyright © 2019 Springer Nature

为了进一步提高聚合物纳米通道选择性传输分子/离子的能力,科学家们尝试通过在纳米通道表面修饰一些特异性响应分子和生物识别元件如柱[5]芳烃、核酸、多肽、抗体、生物素和环糊精等调控通道与客体分子之间的相互作用,从而实现纳米通道中分子/离子选择性传输的精确调控。Pei 等人^[59]通过在 PI 纳米通道表面修饰偶氮苯改性的 ATP 核酸适体实现了 ATP 的选择性传输。在可见光和紫外光作用下,偶氮苯能够实现两种构象的转变从而改变核酸适体的结构,进而实现 ATP 的特异性捕获和释放(图 4 (e))。需要强调的是,通道与客体分子相互作用赋予纳米通道的分子/离子选择性传输能力不仅仅局限于客体分子的选择性传输,环境中的一些共存物质如溶液中阴阳离子对于客体分子在通道内的选择性传输也具有重要作用。这是因为客体分子与通道之间的相互作用往往同步引起纳米通道尺寸以及电荷类型和电荷密度的变化。Sun 等人^[60]在离子径迹刻蚀制备的 PET 纳米通道表面共价修饰了罗丹明,随后利用罗丹明和邻苯二胺的环化反应,实现了一氧化氮(NO)门控离子选择性纳米通道的制备。刻蚀后的纳米通道表面因羧基解离携带的负电荷在 R-110 修饰后下降,纳米通道的离子选择性也降低,当罗丹明与邻苯二胺发生反应后,纳米通道的表面电荷发生逆转,携带有当量的正电荷,通道选择性也发生巨大变化。由于 NO 与邻苯二胺结合导致邻苯二胺与罗丹明的共价连接断裂,进而改变通道表面的电荷(图 4 (f))。因此利用 NO 与通道的相互作用,纳米通道的离子选择性可实现可逆调节。表 1 总结了近几年来在聚合物纳米通道表面修饰官能团分子实现纳米通道分子/离子选择性传输能力调控的实例。

表 1 表面修饰构建分子/离子选择性聚合物纳米通道的实例^{a)}

Table 1 Examples of molecular/ion-selective polymer nanochannels prepared by surface modification

基底	形状	修饰分子	调控手段	分子/离子选择性	参考文献
PET	漏斗形	NH ₂ -P5A	通道形状	氯离子	[61]
PET	锥形	Urea-P6	可见光	氯离子	[62]
PET	子弹形	Aptamer	-	可卡因	[63]
PET	雪茄形	PAH	pH	高 pH: 阳离子 低 pH: 阴离子	[64]
PET	漏斗形	Dopamine	pH	铁离子	[65]
PET	锥形	p-PD	pH	亚硝酸根离子	[66]
PET	锥形	Ethylenediamine	-	甲醛	[67]
PI	锥形	NH ₂ -P5A	温度	高温: 阴离子 低温: 阳离子	[68]
PI	锥形	Azo	紫外线/可见光、 电压	阴离子	[69]
PI	锥形	CPOS	—	K ⁺	[70]
PI	锥形	Azo, β-CDs	紫外线/可见光、 pH	阳离子	[71]

a) NH₂-P5A: NH₂-柱[5]芳烃; Urea-P6: 乙基脲-柱[6]芳烃; Aptamer: 核酸适体;

PAH: 聚烯丙; Dopamine: 多巴胺; *p*-PD: 对苯二胺; ethylenediamine: 乙二胺; APTE : 1-(4-氨基苯基)-2, 2, 2-三氟乙酮; Azo: 偶氮苯衍生物; CPOS: 结晶多孔有机磺酸盐 - 酰胺盐; β -CDs: β -环糊精

电子/离子束光刻技术是利用电子/离子枪阴极产生的离散电子/离子经高压（25~300 kV）电场加速和静电透镜会聚形成的密集高速电子/离子流（0.3~0.7倍光速）对基底进行精密刻蚀的一种手段。目前，电子/离子束光刻被广泛用于微电子器件、微流控芯片以及掩模模具的制造和加工。鉴于电子/离子束衍射半径小，束流集中，能量强度高优势，许多科学家尝试用电子/离子束光刻技术在纳米级氮化硅（ Si_3N_4 ）以及原子薄层的氮化硼（BN）、硫化钼（ MoS_2 ）和石墨烯中制备纳米级甚至亚纳米级孔^[72,73]。

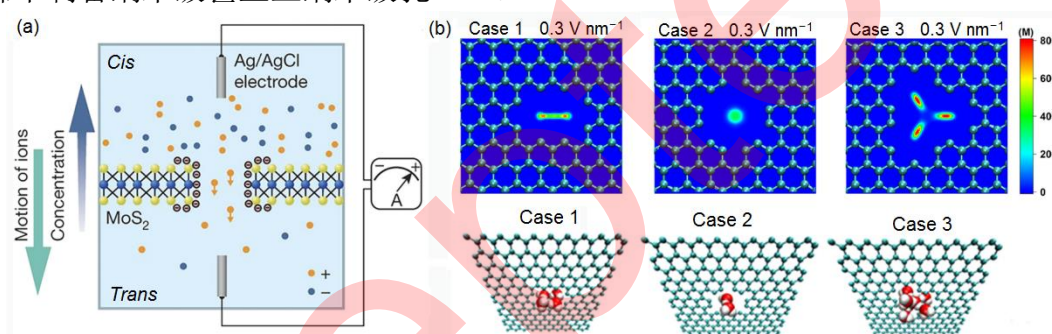


图 5 2D 纳米材料中的固态 1D 纳米通道。(a) MoS_2 纳米孔将盐差能转换为电能示意图^[74], Copyright © 2016 Spring Nature; (b) 不同形状石墨烯纳米孔内水分子分布以及水分子传输示意图^[75], Copyright © 2022 Elsevier B.V.

Figure 5 Solid-state 1D nanochannels in 2D nanomaterials. (a) Schematic diagram of MoS_2 nanopores converting salt gradient energy into electrical energy^[74], Copyright © 2016, Spring Nature. (b) Schematic illustration of water distribution and water transport in different shapes of nanoporous graphene^[75], Copyright © 2022 Elsevier B.V.

电子/离子束光刻技术制备的纳米孔直径往往较小（< 10 nm），因此它们在基于尺寸筛分作用的分子/离子选择性分离领域中展现出巨大的潜力^[76,77]。Yuan 等人^[78]通过理论计算证明了通过改变离子束刻蚀时间可制备不同尺寸的纳米孔石墨烯实现 H_2 、 CO_2 和 CH_4 的选择性分离。与离子轨迹刻蚀相似，因高能离子束轰击引入的负电荷的影响，纳米孔表现出对阴离子的排斥现象和对阳离子的选择性传输能力，在海水淡化和能量转化领域具有较大的应用潜力。Feng 等人^[74]利用透射电镜（TEM）的离子束刻蚀技术成功在单层 MoS_2 中制备了直径约 5 nm 的纳米孔。由于该孔径远大于水合离子直径且纳米孔周围带有充足的负电荷， MoS_2 纳米通道显示出出色的阳离子选择性传输能力。将其置于两侧盐浓度不同的 KCl 溶液后，由于纳米孔对钾离子的选择性传输能力，单层 MoS_2 膜成功将膜两侧盐浓度梯度的盐差能转换为电能（图 5（a））。

研究表明，尺寸筛分和电荷效应是纳米孔实现水合离子选择性筛分的关键^[22]。

科学家们提出通过增加纳米孔周围的电荷密度,同时调节纳米通道的尺寸,从而进一步提高纳米孔石墨烯的分子/离子选择性传输性能。Acar 等人^[79]通过介电击穿在 SiN 基底上制备了尺寸约 1~2 nm 的纳米孔,并在孔周围修饰了 4'-氨基苯并-18-冠-6 醚和单链 DNA。电学测试结果显示,两种化合物分别修饰后, SiN 纳米孔均显示出增强的 K⁺ 选择性传输行为。2022 年, Jang 等人^[80]报道了在原子薄层纳米孔石墨烯表面组装带有相反电荷聚电解质以提高纳米孔选择性传输水分子的方法。研究结果显示,由于纳米孔孔径不一导致的差异空间位阻,聚电解质往往优先在尺寸较大的纳米孔上组装,这有效控制了纳米孔的孔径,同时聚电解质带有的电荷效应大大抑制了盐离子的传输,因此该方法提高了纳米孔石墨烯选择性传输水分子的能力。有趣的是,对于不带电荷的纳米孔石墨烯,在施加外部电场时,带有扶手椅边缘的纳米孔石墨烯显示出增强的水分子选择性传输现象。Li 等人^[75]通过理论计算解释了这一增强现象的原因,认为具有扶手椅边缘的纳米孔石墨烯的有效孔面积更大,渗透阻力较低。当施加外加电场时,纳米孔内水分子极化现象严重,形成了更加有序的水分子结构分布,导致水分子的传输速度大幅提升,同时对盐离子的排斥也增强(图 5 (b))。

综上所述,自上而下法在制备固态选择性纳米通道中具有显著的优势和广泛的应用。由于高能离子轰击产生了丰富的官能团,这些纳米通道的分子/离子选择性传输能力能够被充分可靠地调控。然而,这些方法仍面临着成本高、难以规模化等问题。开发便捷高效的纳米通道制备方法对于促进分子/离子选择性纳米通道的应用具有重要意义。

相较于自下而上的制备方法,自上而下的刻蚀工艺可能具有更广泛的应用,因为他们几乎不受材料的限制,往往依赖于制备工艺和仪器。然而,过度依赖于仪器也导致自上而下法很难制备得到基于二维材料的大面积、无缺陷、均一结构纳米多孔分离膜。在这种情况下,自下而上的组装法或原位生长法往往是更好的选择。因此,在制备纳米多孔分离膜时,往往要考虑多重因素,选取最便捷有效的方法或将两种方法进行结合,共同推动固态一维纳米通道在未来工业领域的应用。

3 固态一维纳米通道在分子/离子选择性分离中的应用

鉴于固态一维纳米通道具有优异的分子/离子选择性传输能力,科学家们已经试图将其应用于多种分子、离子的选择性分离,并取得了出色的成果。相较于传统的蒸馏、吸附、萃取和结晶等分离手段,基于固态一维纳米通道的分离技术具有低能耗、高效、操作简便等优势,在工业分离领域具有极大的应用潜力^[81,82]。同时,由于固态纳米通道具有可调的传质通道、孔径、表面电荷和官能团,其在选择性分离领域显示出可调谐的选择性和渗透率^[83]。本节主要介绍固态一维纳米通道在气体分离以及海水淡化等分离领域的应用。

3.1 气体分离

在日常生活和许多工业过程如化学净化、碳捕获和燃料生产等领域,气体的选择性分离至关重要,对于推动全球的绿色可持续发展具有极大的意义。由于气

体分子相对独立且往往带电中性，基于尺寸筛分和通道-客体相互作用的固态一维纳米通道在气体分离中占有主要优势。目前为止，关于固态一维纳米通道在气体分离领域的应用报道较多是 COF 和纳米多孔单层石墨烯。

凭借着丰富且有序的纳米通道以及高的比表面积，COFs 已被成功用于多种气体的分离，如 H_2 、 CO 、 CH_4 等^[84]。据报道，一些 COFs 的分离效率已超出聚合物材料的分离选择性和渗透率的上限限制，显示出在气体分离领域的极大优势和应用潜力。Fan 等人^[85]通过理论计算研究了室温条件下单层 COFs (CTF-o) 对几种气体对，如 H_2/CO_2 、 H_2/N_2 、 H_2/CO 以及 H_2/CH_4 的分离效果。结果显示，单层 COFs 对这些气体对的理论分离系数分别达到了 9×10^{13} 、 4×10^{24} 、 1×10^{22} 和 2×10^{36} ，显示出极佳的分离效率和选择性。该研究在理论水平上证明了 COFs 在气体分离领域的应用潜能 (图 6 (a))。当然，由于 COFs 的厚度以及其尺寸的限制，实际的分离效果远远低于理论计算。科学家们试图通过调节 COFs 纳米通道的尺寸，在不降低渗透性的前提下，提高 COFs 在气体分离中的选择性。例如，Liu 等人^[86]通过在 COFs 纳米通道中修饰 PEG，有效限制了纳米通道的尺寸，将 COFs 对 CO_2/CH_4 的分离选择性提高至 33，同时保证了高的 CO_2 渗透率 (944 Barrers) (图 6 (b))。随后，通过将两种具有不同孔径和相反电荷的离子共价有机骨架 (iCONs) 逐层组装，Ying 等人^[87]将 COFs 对 H_2/CO_2 的分离因子提高至 22.6。制备的堆叠 COFs 材料出色的气体选择性源于 COFs 中固态一维纳米通道缩小的孔径/优化的堆叠模式以及致密的结构 (图 6 (c))。值得注意的是，最近 Yu 等人^[88]利用 iCONs 实现了 SO_2/CO_2 的高效选择性分离，分离系数达到 118。iCONs 纳米通道中的阳离子和阴离子基团为 SO_2 提供了两个不同极性位点，取得了较高的 SO_2 吸附容量，使得该纳米通道展现出优异的气体分离选择性。因此，除了有效设计和缩小 COF 纳米通道尺寸，通过调控通道与客体分子的相互作用也是实现具有优异气体分子选择性 COFs 的制备和应用的可靠途径。

相较于 COFs，早在 2009 年初，科学家们便通过计算预测出原子薄层的多孔石墨烯可用于高渗透性和高选择性的气体分离^[89]。随后，Koenig 等人^[90]通过紫外线诱导的氧化蚀刻制备了原子薄层的多孔石墨烯膜 (孔径尺寸在 \AA 大小) 并成功用于几种气体如 H_2 、 CO_2 、 Ar 、 N_2 、 CH_4 和 SF_6 的有效筛分。他们在实验上验证了原子薄层的多孔石墨烯在气体选择性分离中的应用潜能。值得注意的是，他们发现只有尺寸与气体分子尺寸相近的纳米通道参与了气体分子的选择性分离过程。因此，在随后的研究中，相当一部分科学家致力于开发尺寸更加狭窄同时尺寸分布更加均一的多孔石墨烯膜以提高气体分子的分离选择性。Ashirov 等人^[91]通过在多孔石墨烯表面沉积金来缩小纳米通道的尺寸，进而获得高孔密度、窄孔道的多孔石墨烯膜 (图 6 (d))。他们发现，当通道尺寸小于 3 nm 时，多孔膜表现出最高的选择性和渗透性，在氢气渗透率为 2.23×10^5 GPU 时，多孔石墨烯膜的 H_2/CO_2 分离因子为 31.3。

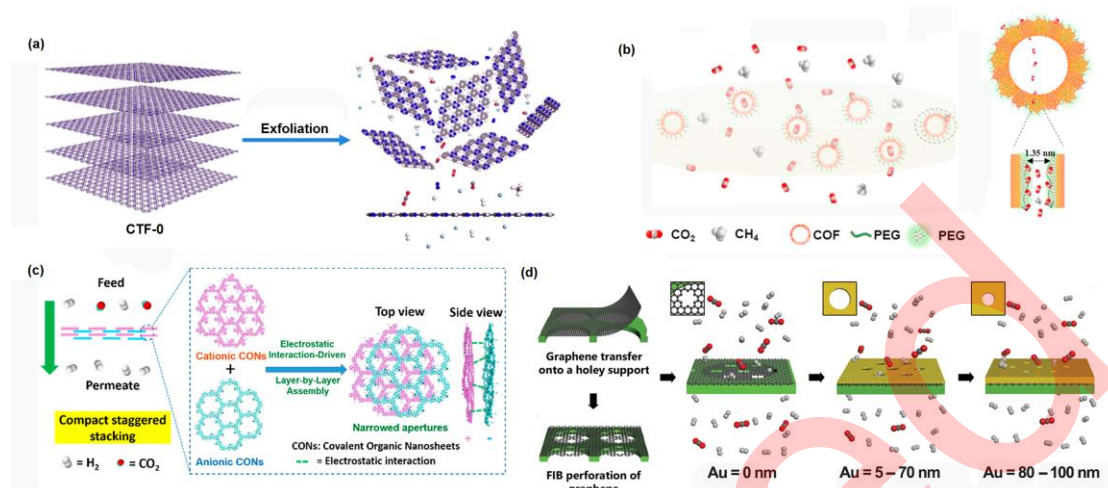


图 6 固态一维纳米通道在气体分离中的应用。(a) 单层三嗪基 CTF-o 膜的制备示意图以及 He/H₂ 分离示意图^[85], Copyright © 2016 American Chemical Society; (b) 修饰 PEG 的 COFs 纳米通道用于 CO₂ 选择性分离的示意图^[86], Copyright © 2020 Elsevier B.V.; (c) 交错堆叠的双层 COFs 制备示意图以及 H₂ 选择性分离示意图^[87], Copyright © 2020 American Chemical Society; (d) 多孔石墨烯的制备示意图以及不同厚度纳米 Au 沉积的多孔石墨烯用于分离 H₂/CO₂ 的示意图^[91], Copyright © 2021 Wiley-VCH GmbH.

Figure 6 Applications of solid-state 1D nanochannels in gas separation. (a) Schematic of the preparation of monolayer triazine-based CTF-0 membranes for He/H₂ separation^[85], Copyright © 2016 American Chemical Society. (b) Schematic representation of PEG-modified COF nanochannels for selective CO₂ separation^[86], Copyright © 2020 Elsevier B.V. (c) Schematic of the preparation of stacked COF membranes for selective H₂ separation^[87], Copyright © 2020 American Chemical Society. (d) Schematic of nanoporous graphene preparation methods and the separation of H₂ and CO₂ by nanoporous graphene deposited by nano-Au with different thicknesses^[91], Copyright © 2021 Wiley - VCH GmbH

除了通过对刻蚀产生的纳米通道进行后处理以限制纳米通道的尺寸,一些科学家也试图通过在石墨烯制备过程引入缺陷的方式,以制备具有窄孔道的多孔石墨烯膜^[92]。例如, Yuan 等人^[83]报道了利用 CVD 法制备的含有本征缺陷的多孔石墨烯膜实现了 H₂/CH₄ 的高选择性分离 (H₂ 渗透率 > 4000, 分离因子 > 2000)。多孔石墨烯膜出色的气体选择性分离能力源于 CVD 法制备过程中形成了大量具有窄孔道的本征缺陷。尽管缩小孔道尺寸能够提高纳米通道的尺寸筛分能力,但尺寸分布不均一容易降低气体分子的分离选择性。因此, He 等人^[93]通过在氧等离子体刻蚀产生的多孔石墨烯表面组装微孔聚合物 (PIM), 减少了非选择性纳米通道的比例,进而提高了多孔石墨烯对 CO₂/N₂ 的分离选择性(分离因子为 33)。Yuan 等人^[78]通过理论计算揭示了除了尺寸筛分作用, 纳米孔石墨烯膜表面的官能团与气体分子的相互作用在实现气体分子选择性分离中也扮演了重要角色。通过瞬态非平衡分子动力学模拟, Sun 等人^[94]证明了 N/H 修饰的纳米孔石墨烯能

够有效地从 CH_4 分子中分离 CO_2 和 H_2S 分子。纳米孔石墨烯良好的气体分离选择性不仅仅是尺寸筛分效应产生的结果,同时源于 N/H 修饰纳米孔与 CO_2 和 H_2S 分子之间的相互作用。最近, Luan 等人^[95]报道了石墨烯中冠状纳米孔对 CO_2 的高速传输以及对其它气体分子的排斥(如 N_2 和 O_2)。理论计算结果显示,冠状纳米孔是一种特殊功能化的石墨烯纳米孔,其能够与 CO_2 之间发生静电作用,表现出出色的 CO_2 选择性传输能力,同时排斥 N_2 和 O_2 分子。综述所述,通过合理调控纳米通道的孔结构和表界面性质,利用纳米通道的尺寸筛分作用以及与客体分子之间的相互作用进行选择分离,多孔石墨烯膜的气体分离选择性有望进一步提高。

3.2 海水淡化

淡水资源短缺一直以来都是全球面临的严峻挑战。海洋作为一个庞大的水资源系统,拥有丰富的水资源,因此将海水进行淡化是获取淡水资源的有效途径^[96-98]。近年来,科学家们已经开发出多种基于固态一维纳米通道的分离膜,用于高效的海水淡化。固态一维纳米通道用于海水淡化的原理是利用尺寸筛分效应和电荷效应对水分子和盐离子进行选择分离。在本节中,我们主要介绍了固态一维纳米通道如 COFs、CNT 以及原子薄层纳米多孔石墨烯等在海水淡化中的应用研究。

研究人员最早将 COFs 应用于海水淡化往往是通过将其与聚合物膜掺杂制备混合基质膜以实现海水淡化^[99]。尽管薄膜具有一定的海水淡化效率,这种混合基质膜中 COFs 的掺杂比例有限,COFs 在其中的作用和优势没有完全展现出来。Gadwal 等人^[100]最早报道了通过 Langmuir-Blodgett (LB) 法在空气/水界面制备二维 COFs 膜用于海水淡化的研究,但该 COFs 膜对 NaCl 和 MgSO_4 的截盐率仅为 64% 和 71%。截留率较低的原因在于他们报道的 COFs 纳米通道的固有尺寸大于盐离子,导致纳米通道的尺寸筛分效果有限。有效收缩纳米通道的尺寸有望提高 COFs 的盐离子截留率。科学家们通过对制备的 COFs 膜进行后处理,实现了纳米通道尺寸的有效调控。例如, Liu 等人^[101]通过戊二醛对制备的 COFs 膜进行后处理,有效减小了纳米通道的尺寸,薄膜对 Na_2SO_4 , MgSO_4 , FeCl_3 , MgCl_2 和 NaCl 的截盐率分别提高至 96.3%, 97.2%, 99.6%, 90.6% 以及 82.9%, 同时保证了薄膜较高的水渗透率 $0.5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 。Kong 等人^[102]通过在制备好的 COFs 膜中滴加三甲酰氯(TMC),利用 COFs 的仲胺基团与 TMC 发生酰化反应,对 COFs 之间可能存在的缺陷进行了填充,实现了 COFs 纳米通道尺寸的有效缩小。交联反应形成的 COFs 腔内和外部具有高度多孔的网络结构(图 7(a)),提高了 COFs 膜对盐离子和水分子的尺寸筛分能力,实现了在水分子渗透率为 $0.81 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 时,对 NaCl 的截留率达到 93.3%。除了上述提到的后处理,科学家们还通过将双层甚至多层 COFs 堆积在一起,利用每层 COFs 纳米通道之间的偏移,来减小 COFs 膜的有效尺寸。例如, Xiao 等人^[103]和 Zhou 等人^[104]分别通过堆叠双层(图 7(b))和 25 层 COFs 将 COFs 膜的截盐率提升至 95.8% (Na_2SO_4) 和 100% (MgCl_2)。总而言之,COFs 膜具有丰富的孔结构,能够通过后处理对 COFs 膜的结构进行有效调控,从而实现高效的水分子/盐离子分离以及海水淡化。

据报道,水分子在狭窄的 CNT 通道中显示出超快的传输现象,因此 CNT 在

海水淡化领域具有显著优势。理论研究表明, 具有(6, 6)结构的CNT(通道尺寸约为0.8 nm)只允许水分子快速通过, 而不允许离子传输。Tunuguntla等^[105]发现通道尺寸为0.8 nm的短CNT(长度约20 nm)呈现出超过生物水通道蛋白的水分子传输速率, 并且显示出对阴离子的优异截留率。然而, 如此小孔径的CNT制备成本较高, 在实际海水淡化中的应用受限。相比之下, 具有宽通道尺寸的CNT显示出更高的水分子传输速率和更低的成本, 但是会牺牲部分盐离子的截留率。科学家们试图通过调控CNT纳米通道的官能团和电荷从而提高CNT的海水淡化效率。Li等人^[106]利用理论计算研究了在(10, 10)CNT(1.35 nm)的纳米通道入口和内部引入几种官能团后通道的海水淡化效果。结果显示, 在CNT入口处和内部分别添加1个和4个官能团(CONH_2 、 NH_3^+ 、 COO^-)显著提高了(10, 10)CNT的截盐效果, 截盐率近乎100%(图7(c))。同时, (10, 10)CNT中水分子的传输速率相较于(8, 8)CNT(1.1 nm)提升了三倍。

进一步, Yang等人^[107]证明了不同官能团修饰对CNT水分子渗透率和盐离子截留率的影响。他们发现与单纯的CNT相比, 边缘修饰低偶极矩(极性较小的官能团)的CNT显示出略微提高的水渗透率和截盐率, 而高偶极矩(极性较大的官能团)的CNT具有显著提高的截盐率, 但水分子传输速率变慢。这些结果表明, 对纳米通道尺寸较大的CNT进行合理的修饰, CNT的水分子渗透率以及海水淡化能力能够显著提高^[108]。尽管理论计算结果显示CNT在海水淡化领域具有绝佳优势, 开发实际能够用于海水淡化的具有垂直取向的CNT膜是极具困难的。科学家们试图将CNT插入聚合物膜中以制备具有垂直取向结构的CNT海水淡化膜。例如, Güvensoy等人^[109]成功将功能化的碳纳米管(f-CNTs)垂直插入原位聚合的聚酰胺(PA)层中, 显著提高了薄膜的水渗透率(增加25%)和截盐率(98%)(图7(d))。总之, 通过调控CNT的通道尺寸和通道表面的官能团, 有望提高CNT的水分子传输速率和盐离子截留率, 开发出能够应用于实际场景的CNT海水淡化膜。

原子薄层石墨烯具有超薄的厚度特征, 能够显著降低水分子在薄膜内部的传输时间, 提高水分子的传输速率, 因此原子薄层石墨烯在海水淡化领域具有巨大应用潜力^[110,111]。2012年, 麻省理工学院Cohen和Grossman^[112]首次报道了单层纳米多孔石墨烯用于海水淡化的理论计算研究。结果显示, 具有亚纳米孔(0.4 nm)的石墨烯表现出超过传统聚合物反渗透膜2-3个数量级的水分子渗透率, 水分子传输速率能够达到 $66 \text{ L cm}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$, 同时表现出>99%的截盐率。此外, 他们发现具有羟基官能团的纳米孔石墨烯显示出更高的水渗透率和略微降低的截盐率, 这可能与盐离子与羟基化纳米孔边缘产生的氢键作用降低了盐离子通过纳米孔的能垒相关。受该理论计算启发, 科学家相继探究了原子薄层纳米多孔石墨烯在海水淡化领域的应用潜能。O'Hern等人^[113]通过离子轰击和氧化蚀刻在CVD法制备的单层石墨烯中引入了可控的、高密度的、亚纳米直径($\sim 0.4 \text{ nm}$)的纳米通道, 并研究了该多孔石墨烯对KCl和有机染料的截留能力。他们表明, 通过调控刻蚀时间, 纳米孔石墨烯展现出可调节的分子/离子选择性。随后, Survade等人^[114]通过氧等离子体蚀刻工艺, 在单层石墨烯中引入了可调控的纳米孔, 他们制备的单层纳米孔石墨烯薄膜表现出接近100%的截盐率和高水渗透率(高达 $10^6 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。

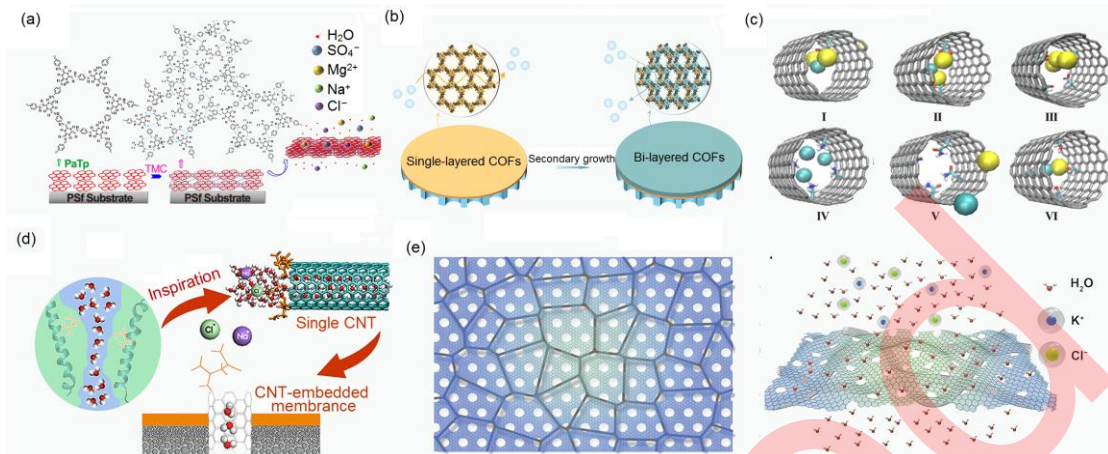


图 7 固态一维纳米通道在海水淡化中的应用。(a) TMC 交联 COFs 膜的制备示意图以及海水淡化示意图^[102], Copyright © 2021 American Chemical Society; (b) 双层 COFs 膜离子截留示意图^[103], Copyright © 2021 Elsevier B.V.; (c) CNTs 内不同基团与通道内离子的相互作用示意图 (I) 1 COO⁻, (II) 2 COO⁻, (III) 4 COO⁻, (IV) 4 NH₃⁺, (V) 4 CONH₂ 以及 (VI) 4 OH⁻^[106], Copyright © 2015 Elsevier B.V.; (d) 嵌入 CNTs 的聚合物膜示意图以及 CNTs 通道内的水分子传输和通道入口处的离子截留示意图^[109], Copyright © 2022 American Chemical Society; (e) 大面积高强度 GNM/SWNT 复合膜用于海水淡化的示意图^[115], Copyright © 2019 American Association for the Advancement of Science

Figure 7 Applications of solid-state 1D nanochannels in desalination. (a) Schematic diagram of TMC cross-linked COFs membranes for desalination^[102], Copyright © 2021 American Chemical Society. (b) Schematic of ion interception in bilayer COF membranes^[103], Copyright © 2021 Elsevier B.V. (c) Schematic illustration of the interaction between different groups in CNT nanochannels and transported ions, (i) 1 COO⁻, (ii) 2 COO⁻, (iii) 4 COO⁻, (iv) 4 NH₃⁺, (v) 4 CONH₂ and (vi) 4 OH⁻^[106], Copyright © 2015 Elsevier B.V. (d) Schematic of the polymer membranes embedded with CNTs and the water molecules transport in nanochannel as well as the ion interception at the channel entrance^[109], Copyright © 2022 American Chemical Society. (e) Schematic illustration of the large-area ultrastrong GNM/SWNT membranes for efficient desalination^[115], Copyright © 2019 American Association for the Advancement of Science

前期的理论和实验研究均聚焦于小面积纳米孔石墨烯 ($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2$) 的概念性验证, 纳米孔石墨烯用于实际海水淡化面临难以在大面积范围内保持优异的结构完整性和机械性能、孔径分布不均一等关键问题^[110,116]。为了解决上述问题, 近几年, 科学家尝试通过将石墨烯负载在基底表面来增强石墨烯的机械强度。Kazemi 等^[117]利用透射电子显微镜 (TEM) 的支撑膜作为机械支撑载体, 用氧等离子体刻蚀在石墨烯中引入了纳米通道, 制备了面积较大的纳米孔石墨烯薄膜。该纳米孔石墨烯膜具有较高的水分子渗透率 ($1.64 \times 10^7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), 同时对 NaCl 的截留率达到 ~76%。TEM 支撑膜显著提高了纳米孔石墨烯的机械强度, 薄膜在 10 kPa 的压力下仍能维持良好的海水淡化效果。尽管 TEM 支撑膜提供了一

个良好的机械支撑,但该方法仅限于微米级纳米孔石墨烯的制备,对于厘米级纳米孔石墨烯膜而言,该方法仍然有限。我们团队通过将单壁碳纳米管(SWNTs)多孔薄膜与石墨烯纳米筛(GNM)结合构建了一个具有优异机械强度的厘米尺寸GNM/SWNT薄膜。随后,我们通过掩模板结合氧等离子体刻蚀法在GNM中引入了高密度、孔径可调(0.3~1.2 nm)的亚纳米通道(图7(e))。该GNM/SWNT薄膜具有 $97.6 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 的水分子传输速率和超过86%的NaCl截留率。此外,薄膜在弯曲形变下依然保持了较高的水渗透率和截盐率。我们的工作推动了纳米孔石墨烯薄膜在实际海水淡化领域的应用潜力^[115]。需要强调的是,石墨烯内部存在大量的缺陷,通过电子束、离子束刻蚀方法在石墨烯内部引入纳米孔时容易在石墨烯的本征缺陷处形成纳米孔,导致纳米孔分布不均一,使得薄膜在一定程度上损失盐离子截留率。通过填补或屏蔽这些缺陷,能够有效遏制离子在尺寸较大纳米孔部位的泄露,提高盐离子截留率。Zhang等人^[80]通过在纳米孔石墨烯膜中引入具有相反电荷的聚电解质来填补薄膜中较大的纳米孔,从而提高薄膜的盐离子截留率。尽管纳米孔石墨烯已经被证明了在海水淡化领域的巨大应用前景,将石墨烯用于实际海水淡化仍需付出极大的努力。

4 结论与展望

本文深入讨论了固态一维纳米通道的分子/离子选择性传输机制,总结了尺寸筛分、电荷效应以及通道-客体相互作用在分子/离子选择性传输中发挥的关键作用。随后,我们详细介绍了自下而上法和自上而下法制备具有分子/离子选择性传输行为的固态一维纳米通道的方法。最后,我们深入讨论了固态一维纳米通道如COF、CNT以及多孔石墨烯在气体分离以及海水淡化中的应用。

虽然科学家已经开发出具有各种分子/离子选择性传输能力的固态一维纳米通道,实现了对多种气体分子、离子等的选择性分离。然而,固态一维纳米通道在选择性分离领域还面临一些挑战:(1)目前开发的固态一维纳米通道种类有限,应用较多的主要是COF、CNT和多孔石墨烯,由聚合物刻蚀产生的固态一维纳米通道对于离子的分离选择性有限;(2)分离机制较复杂,固态一维纳米通道往往不是由一种分离机制主导,而是多种分离机制共同作用的结果。正确评估不同机制在固态一维纳米通道选择性分离中扮演的角色,对于开发具有高分离效率的纳米通道具有重要意义;(3)制备方法存在局限性,目前的制备方法往往需要昂贵的仪器和较长的制备周期,难以实现纳米通道的规模化制备;(4)难以平衡渗透性和选择性的问题。在选择性分离应用中,渗透性和选择性的平衡一直是学者们关注的核心问题,而两者往往相悖。开发具有高渗透率和选择性的固态一维纳米通道仍需进一步努力。

应对上述问题,利用合成化学、材料化学的学科优势,对现有固态一维纳米通道进行表面改性,丰富人工纳米通道的材料种类,完善现有的纳米通道分离机制,是一条有前途但艰巨的道路。反过来,一些新材料的发现也为推动基于固态纳米通道的分离膜领域的发展打开了新视野,例如尺寸分布范围在5~50 nm的嵌段共聚物,尽管当前对其的关注较少且制备成本较高,但相信在不久的将来,这类新材料将成为膜分离领域良好的载体。在纳米多孔分离膜的未来发展中,超薄纳米通道因其超薄的厚度,分子/离子在通道内部的传输时间较短,毫无疑问将

成为未来的研究重点以及平衡膜渗透性和选择性的理想结构。此外，将多种纳米通道分离膜进行有效组合可能是实现大面积高通量高选择性纳米通道制备的另一条有效途径，例如单层 2D COF 膜交错堆叠能够缩小纳米通道的有效尺寸。此外，多种纳米通道分离膜的高效组合也有望大幅提高分离膜的稳定性和抗污染性能，促进纳米通道分离膜在实际分离领域的应用。总之，尽管当前已经制备出具有分子/离子选择性传输能力的固态一维纳米通道，但将其用于实际应用仍有较长的路要走。深入研究固态一维纳米通道的各种选择性传输机制在其分子/离子选择性传输中的决定作用将有利于开发兼具高选择性和渗透率的纳米通道系统。

参考文献

- 1 Zhang Z, Wen L, Jiang L. Bioinspired smart asymmetric nanochannel membranes. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 322-356
- 2 Yan T, Zheng X, Liu S, et al. Ion transporters: emerging agents for anticancer therapy. *Sci China Chem*, 2022, 65: 1265-1278
- 3 Tajkhorshid E, Nollert P, Jensen M Ø, et al. Control of the selectivity of the aquaporin water channel family by global orientational tuning. *Science*, 2002, 296: 525-530
- 4 Fröhbeek G. Aquaporin enters the picture. *Nature*, 2005, 438: 436-437
- 5 Xia J, Wang H, Li S, et al. Ion channels or aquaporins as novel molecular targets in gastric cancer. *Molecular Cancer*, 2017, 16: 54
- 6 Hummer G. Potassium ions line up. *Science*, 2014, 346: 303-303
- 7 Xin W, Jiang L, Wen L. Engineering bio-inspired self-assembled nanochannels for smart ion transport. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202207369
- 8 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. *Adv Mater*, 2020, 32: 1904351
- 9 Hao J, Wang W, Zhao J, et al. Construction and application of bioinspired nanochannels based on two-dimensional materials. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 2291-2300
- 10 Haque A U, Kumar A. Nanochannels for nanofluidics: Fabrication aspects. In: Bhushan B, ed. *Encyclopedia of Nanotechnology*. Netherlands: Springer, 2016. 2326-2336
- 11 Hou X, Guo W, Jiang L. Biomimetic smart nanopores and nanochannels. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2385-2401
- 12 Hao J, Wu R, Zhou J, et al. Regulation of bioinspired ion diodes: From fundamental study to blue energy harvesting. *Nano Today*, 2022, 46: 101593
- 13 Li Y W, Fu Y H, Hou J L. Investigating ion transport through artificial transmembrane channels containing introverted groups. *Chin J Chem*, 2022, 40: 1293-1297
- 14 Liu Y, Chen P, Peng H. Polyelectrolyte-confined fluidic memristor for neuromorphic computing in aqueous environment. *Sci Bull*, 2023,

<https://doi.org/10.1016/j.scib.2023.03.035>

- 15 Zhu Z, Wang D, Tian Y, et al. Ion/molecule transportation in nanopores and nanochannels: from critical principles to diverse functions. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8658-8669
- 16 Shen J, Liu G, Han Y, et al. Artificial channels for confined mass transport at the sub-nanometre scale. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 294-312
- 17 Liu H, Hu X, Wang J, et al. Direct low-temperature synthesis of ultralong persistent luminescence nanobelts based on a biphasic solution-chemical reaction. *Chin Chem Lett*, 2018, 29: 1641-1644
- 18 Ma H, Wang S, Yu B, et al. Bioinspired nanochannels based on polymeric membranes. *Sci China Mater*, 2021, 64: 1320-1342
- 19 Cui M, Ge Y, Zhuge X, et al. Recent advances in nanopore sensing. *Chin J Chem*, 2021, 39: 2035-2043
- 20 Gao R, Lin Y, Ying Y L, et al. Nanopore-based sensing interface for single molecule electrochemistry. *Sci China Chem*, 2019, 62: 1576-1587
- 21 Esfandiari A, Radha B, Wang F C, et al. Size effect in ion transport through angstrom-scale slits. *Science*, 2017, 358: 511-513
- 22 Sahu S, Di Venira M, Zwolak M. Dehydration as a universal mechanism for ion selectivity in graphene and other atomically thin pores. *Nano Lett*, 2017, 17: 4719-4724
- 23 Richards L A, Schäfer A I, Richards B S, et al. The importance of dehydration in determining ion transport in narrow pores. *Small*, 2012, 8: 1701-1709
- 24 Chen X C, Zhang H, Liu S H, et al. Engineering polymeric nanofluidic membranes for efficient ionic transport: biomimetic design, material construction, and advanced functionalities. *ACS Nano*, 2022, 16: 17613-17640
- 25 He X, Zhang K, Li T, et al. Micrometer-scale ion current rectification at polyelectrolyte brush-modified micropipets. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1396-1399
- 26 Poggioli A R, Siria A, Bocquet L. Beyond the Tradeoff: Dynamic selectivity in ionic transport and current rectification. *J Phys Chem B*, 2019, 123: 1171-1185
- 27 Shen X, Faheem M, Matsuo Y, et al. Polarity engineering of porous aromatic frameworks for specific water contaminant capture. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 2507-2512
- 28 Zhang X, Liu H, Jiang L. Wettability and applications of nanochannels. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804508
- 29 Luo X F, Zhang X Q, Jiang L. Bioinspired superwettability: From interfacial materials to chemistry (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 3754-3765 [罗显峰, 张锡奇, 江雷. 仿生超浸润界面材料与界面化学. *科学通报*, 2022, 67: 3754-3765]
- 30 Sheng F, Wu B, Li X, et al. Efficient ion sieving in covalent organic framework membranes with sub-2-nanometer channels. *Adv Mater*, 2021, 33: 2104404
- 31 Laucirica G, Tóum Terrones Y, Cayón V, et al. Biomimetic solid-state nanochannels for chemical and biological sensing applications. *TrAC, Trends Anal Chem*, 2021, 144: 116425
- 32 Li Y, Zeng B, Yang Y, et al. Design of high stability thin-film transistor biosensor for the diagnosis of bladder cancer. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 1387-1391

- 33 Guo J, Shen R, Shen X, et al. Construction of high stability indium gallium zinc oxide transistor biosensors for reliable detection of bladder cancer-associated microRNA. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 979-982
- 34 Shen J, Cai Y, Zhang C, et al. Fast water transport and molecular sieving through ultrathin ordered conjugated-polymer-framework membranes. *Nat Mater*, 2022, 21: 1183-1190
- 35 Wang M, Shen W, Ding S, et al. A coupled effect of dehydration and electrostatic interactions on selective ion transport through charged nanochannels. *Nanoscale*, 2018, 10: 18821-18828
- 36 Zhang H, Tian Y, Jiang L. Fundamental studies and practical applications of bio-inspired smart solid-state nanopores and nanochannels. *Nano Today*, 2016, 11: 61-81
- 37 Xiao K, Wen L, Jiang L. Biomimetic solid-state nanochannels: from fundamental research to practical applications. *Small*, 2016, 12: 2810-2831
- 38 Yang Y, Yang X, Chen S, et al. Rational design of hierarchical carbon/mesoporous silicon composite sponges as high-performance flexible energy storage electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 22819-22825
- 39 Yang Y, Yang X, Yang Y, et al. Aptamer-functionalized carbon nanomaterials electrochemical sensors for detecting cancer relevant biomolecules. *Carbon*, 2018, 129: 380-395
- 40 Sheng J, Zhu Q, Zeng X, et al. Promotion of water channels for enhanced ion transport in 14 nm diameter carbon nanotubes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 11009-11015
- 41 Tunuguntla R H, Allen F I, Kim K, et al. Ultrafast proton transport in sub-1-nm diameter carbon nanotube porins. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 639-644
- 42 Song X, Li S, Zhang W, et al. Constructing semi-oriented single-walled carbon nanotubes artificial water channels for realized efficient desalination of nanocomposite RO membranes. *J Membr Sci*, 2022, 663: 121029
- 43 Liu J, Yuan B, Wu X, et al. Modulated enhancement in ion transport through carbon nanotubes by lipid decoration. *Carbon*, 2017, 111: 459-466
- 44 Wang M, Meng H, Wang D, et al. Dynamic curvature nanochannel-based membrane with anomalous ionic transport behaviors and reversible rectification switch. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805130
- 45 Peng R, Pan Y, Li Z, et al. Ionotronics based on horizontally aligned carbon nanotubes. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2003177
- 46 Wang P, Chen X, Jiang Q, et al. High-precision size recognition and separation in synthetic 1D nanochannels. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 15922-15927
- 47 Xu Q, Tao S, Jiang Q, et al. Ion conduction in polyelectrolyte covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 7429-7432
- 48 Yang C, Hou L, Yao Z, et al. High proton selectivity membrane based on the keto-linked cationic covalent organic framework for acid recovery. *J Membr Sci*, 2021, 640: 119800
- 49 Wang C, Tang J, Li L, et al. Ultrathin Self-standing covalent organic frameworks toward highly-efficient nanofluidic osmotic energy generator. *Adv Funct Mater*, 2022,

32: 2204068

50 Wang S, Feng X, Wang B. Design and synthesis of covalent organic frameworks. *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 2229-2245

51 Hou Z, Xia S, Niu C, et al. Tailoring the interaction of covalent organic framework with the polyether matrix toward high-performance solid-state lithium metal batteries. *Carbon Energy*, 2022, 4: 506-516

52 Cao Y, Wu H, Li G, et al. Ion selective covalent organic framework enabling enhanced electrochemical performance of lithium-sulfur batteries. *Nano Lett*, 2021, 21: 2997-3006

53 Cao L, Chen I C, Chen C, et al. Giant osmotic energy conversion through vertical-aligned ion-permselective nanochannels in covalent organic framework membranes. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 12400-12409

54 Guo Z, Zhang Y, Dong Y, et al. Fast ion transport pathway provided by polyethylene glycol confined in covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 1923-1927

55 Meyer N, Abrao-Nemeir I, Janot J M, et al. Solid-state and polymer nanopores for protein sensing: A review. *Adv Colloid Interface Sci*, 2021, 298: 102561

56 Hsu J P, Su T C, Peng P H, et al. Unraveling the anomalous surface-charge-dependent osmotic power using a single funnel-shaped nanochannel. *ACS Nano*, 2019, 13: 13374-13381

57 Zhao C, Zhang H, Hou J, et al. Effect of anion species on ion current rectification properties of positively charged nanochannels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 28915-28922

58 Wu Y, Yang G, Lin M, et al. Continuously tunable ion rectification and conductance in submicrochannels stemming from thermoresponsive polymer self-assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 12481-12485

59 Li P, Xie G, Liu P, et al. Light-driven ATP transmembrane transport controlled by DNA nanomachines. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 16048-16052

60 Sun Y, Chen S, Chen X, et al. A highly selective and recyclable NO-responsive nanochannel based on a spiroring opening-closing reaction strategy. *Nat Commun*, 2019, 10: 1323

61 Cheng M, Zhu F, Zhang S, et al. A funnel-shaped chloride nanochannel inspired by CIC protein. *Nano Lett*, 2021, 21: 4086-4091

62 Quan J, Zhu F, Dhinakaran M K, et al. A visible-light-regulated chloride transport channel inspired by rhodopsin. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 2892-2897

63 Wang J, Hou J, Zhang H, et al. Single Nanochannel-aptamer-based biosensor for ultrasensitive and selective cocaine detection. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 2033-2039

64 Pérez-Mitta G, Peinetti A S, Cortez M L, et al. Highly sensitive biosensing with solid-state nanopores displaying enzymatically reconfigurable rectification properties. *Nano Lett*, 2018, 18: 3303-3310

65 Niu B, Xiao K, Huang X, et al. High-sensitivity detection of iron(III) by dopamine-modified funnel-shaped nanochannels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 22632-22639

- 66 Qian Y, Zhang Z, Kong X-Y, et al. Engineered artificial nanochannels for nitrite ion harmless conversion. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 30852-30859
- 67 Wu K, Kong X-Y, Xiao K, et al. Engineered smart gating nanochannels for high performance in formaldehyde detection and removal. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807953
- 68 Wang R, Sun Y, Zhang F, et al. Temperature-sensitive artificial channels through pillar[5]arene-based host-guest interactions. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5294-5298
- 69 Xie G, Li P, Zhao Z, et al. Light- and electric-field-controlled wetting behavior in nanochannels for regulating nanoconfined mass transport. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4552-4559
- 70 Xin W, Fu J, Qian Y, et al. Biomimetic KcsA channels with ultra-selective K^+ transport for monovalent ion sieving. *Nat Commun*, 2022, 13: 1701
- 71 Liu P, Xie G, Li P, et al. A universal tunable nanofluidic diode via photoresponsive host-guest interactions. *NPG Asia Mater*, 2018, 10: 849-857
- 72 Liu H, Zhou Q, Wang W, et al. Solid-State Nanopore Array: Manufacturing and Applications. *Small*, 2022, n/a: 2205680
- 73 Zhou W Q, Qiu H, Guo Y F, et al. Two-dimensional material nanopores as biosensors: Recent progress based on computations and simulations (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 657-673 [周万琦, 仇虎, 郭宇锋, 等.基于二维材料纳米孔的生物传感器: 计算和模拟研究进展. *科学通报*, 2021, 66: 657-673]
- 74 Feng J, Graf M, Liu K, et al. Single-layer MoS_2 nanopores as nanopower generators. *Nature*, 2016, 536: 197-200
- 75 Li Z, Han Q, Qiu Y. Field-enhanced water transport in sub-nanometer graphene nanopores. *Desalination*, 2022, 528: 115610
- 76 Su S, Xue J. Facile Fabrication of subnanopores in graphene under ion irradiation: Molecular dynamics simulations. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 12366-12374
- 77 Yang Y, Yang X, Zou X, et al. Ultrafine graphene nanomesh with large on/off ratio for high-performance flexible biosensors. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604096
- 78 Yuan Z, Govind Rajan A, He G, et al. Predicting gas separation through graphene nanopore ensembles with realistic pore size distributions. *ACS Nano*, 2021, 15: 1727-1740
- 79 Acar E T, Buchsbaum S F, Combs C, et al. Biomimetic potassium-selective nanopores. *Sci Adv*, 2019, 5: eaav2568
- 80 Jang D, Bakli C, Chakraborty S, et al. Molecular self-assembly enables tuning of nanopores in atomically thin graphene membranes for highly selective transport. *Adv Mater*, 2022, 34: 2108940
- 81 Dou H, Xu M, Wang B, et al. Microporous framework membranes for precise molecule/ion separations. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 986-1029
- 82 Liu J, Cui Z, Hou L, et al. Bioinspired membranes for multi-phase liquid and molecule separation. *Sci China Chem*, 2019, 62: 14-23
- 83 Yuan Z, He G, Faucher S, et al. Direct chemical vapor deposition synthesis of porous single-layer graphene membranes with high gas permeances and selectivities. *Adv Mater*, 2021, 33: 2104308

- 84 Yuan S, Li X, Zhu J, et al. Covalent organic frameworks for membrane separation. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2665-2681
- 85 Wang Y, Li J, Yang Q, et al. Two-dimensional covalent triazine framework membrane for helium separation and hydrogen purification. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 8694-8701
- 86 Liu Y, Wu H, Wu S, et al. Multifunctional covalent organic framework (COF)-Based mixed matrix membranes for enhanced CO₂ separation. *J Membr Sci*, 2021, 618: 118693
- 87 Ying Y, Tong M, Ning S, et al. Ultrathin two-dimensional membranes assembled by ionic covalent organic nanosheets with reduced apertures for gas separation. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4472-4480
- 88 Fu Y, Wu Y, Chen S, et al. Zwitterionic covalent organic frameworks: attractive porous host for gas separation and anhydrous proton conduction. *ACS Nano*, 2021, 15: 19743-19755
- 89 Jiang D-e, Cooper V R, Dai S. Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation. *Nano Lett*, 2009, 9: 4019-4024
- 90 Koenig S P, Wang L, Pellegrino J, et al. Selective molecular sieving through porous graphene. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 728-732
- 91 Ashirov T, Yazaydin A O, Coskun A. Tuning the transport properties of gases in porous graphene membranes with controlled pore size and thickness. *Adv Mater*, 2022, 34: 2106785
- 92 Shen C, Qiu H, Guo W. Ultrahigh hydrogen and nitrogen selectivity achieved by the nanoporous graphene with a precise nanopore. *Carbon*, 2021, 182: 628-633
- 93 He G, Huang S, Villalobos L F, et al. Synergistic CO₂-sieving from polymer with intrinsic microporosity masking nanoporous single-layer graphene. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2003979
- 94 Sun C, Bai B. Molecular sieving through a graphene nanopore: non-equilibrium molecular dynamics simulation. *Sci Bull*, 2017, 62: 554-562
- 95 Luan B, Elmegreen B, Kuroda M A, et al. Crown nanopores in graphene for CO₂ capture and filtration. *ACS Nano*, 2022, 16: 6274-6281
- 96 Yang Y, Yang X, Fu L, et al. Two-dimensional flexible bilayer janus membrane for advanced photothermal water desalination. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1165-1171
- 97 Zhang W, Deng X, Ding L. Artificial water-channel membranes for desalination. *Sci Bull*, 2021, 66: 1611-1613
- 98 Luo J, Li M, Hoek E M V, et al. Supercomputing and machine learning-aided optimal design of high permeability seawater reverse osmosis membrane systems. *Sci Bull*, 2023, 68: 397-407
- 99 Wang C, Li Z, Chen J, et al. Covalent organic framework modified polyamide nanofiltration membrane with enhanced performance for desalination. *J Membr Sci*, 2017, 523: 273-281
- 100 Gadwal I, Sheng G, Thankamony R L, et al. Synthesis of sub-10 nm two-dimensional covalent organic thin film with sharp molecular sieving nanofiltration. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 12295-12299
- 101 Liu C, Jiang Y, Nalaparaju A, et al. Post-synthesis of a covalent organic

- framework nanofiltration membrane for highly efficient water treatment. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 24205-24210
- 102 Kong F-x, Yue L, Yang Z, et al. Cross-linked covalent organic framework-based membranes with trimesoyl chloride for enhanced desalination. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 21379-21389
- 103 Xiao A, Shi X, Zhang Z, et al. Secondary growth of bi-layered covalent organic framework nanofilms with offset channels for desalination. *J Membr Sci*, 2021, 624: 119122
- 104 Zhou W, Wei M, Zhang X, et al. Fast desalination by multilayered covalent organic framework (COF) nanosheets. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 16847-16854
- 105 Tunuguntla R H, Henley R Y, Yao Y C, et al. Enhanced water permeability and tunable ion selectivity in subnanometer carbon nanotube porins. *Science*, 2017, 357: 792-796
- 106 Li Q, Yang D, Shi J, et al. Biomimetic modification of large diameter carbon nanotubes and the desalination behavior of its reverse osmosis membrane. *Desalination*, 2016, 379: 164-171
- 107 Hong Y, Zhang J, Zhu C, et al. Water desalination through rim functionalized carbon nanotubes. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 3583-3591
- 108 Li Z, Han Q, Qiu Y, et al. Modulation of water transport in carbon nanotubes by local charges. *Carbon*, 2023, 202: 83-92
- 109 Güvensoy-Morkoyun A, Velioglu S, Ahunbay M G, et al. Desalination potential of aquaporin-inspired functionalization of carbon nanotubes: Bridging between simulation and experiment. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 28174-28185
- 110 Wang E N, Karnik R. Graphene cleans up water. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 552-554
- 111 Liu Y, Xie S, Wu J, et al. Revealing the confinement effects of graphitic carbon nitride nanochannels on the water desalination performance. *Sep Purif Technol*, 2023, 314: 123553
- 112 Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano Lett*, 2012, 12: 3602-3608
- 113 O'Hern S C, Boutilier M S H, Idrobo J C, et al. Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes. *Nano Lett*, 2014, 14: 1234-1241
- 114 Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiuk I V, et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 459-464
- 115 Yang Y, Yang X, Liang L, et al. Large-area graphene-nanomesh/carbon-nanotube hybrid membranes for ionic and molecular nanofiltration. *Science*, 2019, 364: 1057-1062
- 116 Koh D-Y, Lively R P. Membranes at the limit. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 385-386
- 117 Kazemi A S, Hosseini S M, Abdi Y. Large total area membrane of suspended single layer graphene for water desalination. *Desalination*, 2019, 451: 160-171

Accepted

Summary for “面向分子/离子选择性分离的仿生固态一维纳米通道”

Bio-inspired solid-state one-dimensional nanochannels for molecule/ion selective separation

Yun Zhang, Qingqing Lu, Yanbing Yang* & Quan Yuan*

College of Chemistry and Molecular Sciences, Key Laboratory of Biomedical Polymers of Ministry of Education and Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China

*Corresponding authors, E-mail: yangyanbing@whu.edu.cn; yuanquan@whu.edu.cn

In the past decades, an increasing number of works about nanostructured materials were designed by mimicking natural biological structures or biological functions. These biomimetic nanostructured materials with specifically designed properties show promising potential in the field of industry, agriculture, and biomedicine. As one type of functional protein embedded in cell membranes, biological channel proteins are mainly devoted to achieving fast transport of specific molecules or ions across cell membrane, and they play a significant role in regulating various physiological functions of the cell life processes. Inspired by biological channel proteins, scientists have been committed to developing diverse artificial nanochannels with selective molecule/ion transport capabilities to mimic the functions of biological channel proteins, as well as to explore the mechanisms of molecular/ion selective transport in biological channel proteins. At the same time, scientists have attempted to optimize artificial nanochannels for applications in the fields of filtration, biosensing, and energy harvesting and conversion. Up to now, scientists have successfully fabricated a variety of artificial nanochannels with different dimensions, and investigated the molecule/ion-selective transport mechanisms of these nanochannels, including size sieving, charge effects, wettability as well as channel-guest interactions. In artificial nanochannels, solid-state 1D nanochannels with a diameter or length less than 100 nm is possessed of a single-dimensional molecule/ion transport path that is similar to biological channel proteins. Moreover, the geometry and surface functional groups of solid-state 1D nanochannels are adjustable and designable, showing unique advantages in the field of rapid and selective molecule/ion transport or separation. Consequently, a diversity of bottom-up and top-down approaches are adopted to fabricating solid-state 1D nanochannel materials with selective molecule/ion transport capabilities, such as carbon nanotubes (CNTs) by chemical vapor deposition (CVD), covalent organic frameworks (COFs) by self-assembly strategies, as well as polymer nanochannels and nanopores fabricated by electron/ion beam etching. The bottom-up approach is suitable for preparing solid-state 1D nanochannels with accurate subnanometer size and ordered channel structure. The top-down approach not only could be applied for fabricating nanochannels with diameters ranging from atomic size to a few hundred nanometers, but also shows great advantages in controllably

regulating the selective transport behavior of 1D nanochannels through post-processing. In view of the excellent molecule/ion selective transport capability of solid-state 1D nanochannels, their successful applications in the field of selective separation have been achieved. Among which, COFs, CNTs and nanoporous graphene have been proven to possess remarkable separation performance and practical application potential in the fields of gas separation and desalination. However, it is difficult to achieve large-scale preparation of separation membranes based on solid-state 1D nanochannels with existing explored preparation methods. In addition, diverse selective separation mechanisms play different roles in the selective molecule/ion transport. Thus, a thorough understanding of the exact selective separation mechanisms is of great importance to assist the design of solid-state 1D nanochannels with improved separation performance. In this paper, several methods for the preparation of solid-state 1D nanochannels were introduced and the selective molecule/ion transport mechanisms of these nanochannels were analyzed in detail. Several solid-state 1D nanochannel-based materials, including COFs, CNTs, as well as nanoporous graphene, were highlighted for specific applications in the fields of gas separation and desalination. Finally, the challenges and future development opportunities of solid-state 1D nanochannels in the field of selective separation were discussed. This work provides a guideline for the design of solid-state 1D nanochannels and the study of molecule/ion selective separation mechanism.

bioinspired, solid-state 1D nanochannels, molecule/ion separation, gas separation, desalination