



纳米通道受限液体的结构和输运

王奉超, 朱银波, 吴恒安*

中国科学技术大学近代力学系, 复杂系统力学卓越创新中心, 中国科学院材料力学行为和 Design 重点实验室, 合肥 230027

*联系人, E-mail: wuha@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-05-01; 接受日期: 2018-05-23; 接受日期: 2018-07-31

国家自然科学基金(编号: 11525211)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB22040402)资助项目

摘要 纳米通道物质的筛选及输运因其前沿学术研究意义以及在能源、环境、健康等领域的重要应用前景, 近年来受到了科学界、工程界和工业界的广泛关注. 纳米尺度下, 界面效应和分子间力作用凸显. 液体分子自由运动受到限制, 其结构表现出分层、有序化等特征. 受此影响, 受限液体的输运行为也呈现出跟宏观尺度下截然不同的形式. 描述纳米流动的控制方程和边界条件都值得进一步深入研究. 本文围绕受限液体的结构和输运, 结合近期国内外在该领域取得的重要研究成果进行了系统综述, 重点关注了纳米通道中水的输运以及离子筛选这一热点问题, 剖析了受限液体的有序结构及其输运过程中边界条件和驱动力等问题复杂性的根源, 揭示了分子间力主导的纳米通道流动的力学机制与规律, 并探讨了该领域仍存在的难题及可能的发展方向.

关键词 受限液体, 表界面效应, 纳米通道, 物质输运

PACS: 47.61.-k, 61.20.-p, 62.10.+s, 68.08.-p, 68.08.De

1 引言

受限液体是指被固体壁面限制在尺寸很小的空间中的液体薄层(如两个固体平板间的狭缝或者纳米管等). 受限空间的特征尺寸一般只有数纳米甚至更小, 也即若干个液体分子层的厚度. 在这样小的尺寸下, 液体分子的自由运动受到很大限制, 跟体相液体相比, 受限液体会表现出奇特的结构和力学性质^[1,2]. 受限液体这一概念源自于20世纪八九十年代Israelachvili^[3], Granick^[4]等课题组采用表面力仪研究结构化力的奇异震荡特性而开展的相关实验. 随着纳流控技术的兴起, 受限液体的相关研究得到了物理、化学、力学、生

物、材料等领域学者的更多关注^[5-7]. 在图1中, 基于分子动力学模拟结果展示了纳米通道受限液体的结构和输运的典型体现^[8,9]. 从图1中我们可以看出该问题研究存在两个直观特征: 一是被运输物质的分子大小跟通道的特征尺寸相比并不是小量, 这意味着被运输物质微观结构的影响不能被简单忽略; 二是受限空间的水分子等液体会形成显著的有序结构, 可能会进一步影响其输运行为. 实验室中纳米通道的制备为受限液体提供了更真实化的研究平台. 纳米通道是一个广义的概念, 存在很多具体形式, 如图2所示, 主要包括纳米管^[10-12], 纳米孔^[13-15], 氧化石墨烯薄膜内的毛细通道^[8,16-19], 通过刻蚀工艺加工制备的纳米通道^[20-23], 以

引用格式: 王奉超, 朱银波, 吴恒安. 纳米通道受限液体的结构和输运. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 094609

Wang F C, Zhu Y B, Wu H A. Structure and transport of confined liquid in nanochannels (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 094609, doi: 10.1360/SSPMA2018-00161

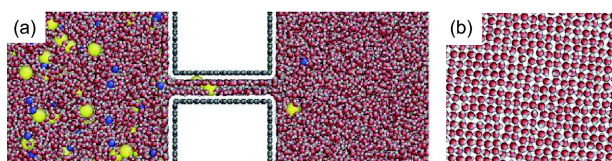


图 1 (网络版彩图)纳米通道受限液体的结构和输运示意图. (a) 通过高度为9 Å 石墨烯狭缝的NaCl水溶液扩散的分子动力学模拟快照, 该通道高度仅允许两层水通过^[8]; (b) 在高度为6.5 Å 的石墨烯通道中发现单层水形成有序的类方形结构^[9]. (a), (b) 分别展示两个不同方向的视图

Figure 1 (Color online) Schematic of structure and transport of confined liquid in nanochannels. (a) Molecular dynamics snapshot of NaCl aqueous solution diffusion through a 9 Å graphene slit, which only allows two layers of water ^[8]. (b) A monolayer of water was found in a 6.5 Å graphene channel to form an ordered square-like lattice ^[9]. (a), (b) show side view and top view in different directions, respectively.

沸石、金属有机框架材料(MOFs)、共价有机框架材料(COFs)等为代表的多孔介质^[24,25]、驱动单分子前驱链进行运输的纳米V型通道^[26], 以及最近提出的基于二维材料范德华组装形成的纳米通道^[27,28]等. 这些纳米通道虽然形式各异, 但都在某一个或几个维度上体现了固体表面对液体介质的强烈约束. 基于这些纳米通道的研究成果展现了纳米尺度下物质运输和筛选方面丰富的实验现象以及跟宏观尺度截然不同的控制机理.

纳米尺度的物质结构及输运动力学行为, 近年来一直是国内外学术界研究的热点问题. 为什么学术界对该领域的研究兴趣经久不衰? 我们认为主要由于以下两个方面的原因.

(1) 随着实验技术的不断提高, 能加工制备的通道尺寸逐渐减小, 甚至不断逼近仅允许单层水或单分子水链通过的这一极限尺寸; 在精确设定通道尺寸、有效控制壁面粗糙度等方面, 较之前的实验手段也有了很大提高^[27,28]. 研究者不断追求在更小的尺寸以及更接近理想模型的通道中探索物质运输. 分子动力学模拟的尺寸太小一直为人所诟病. 虽然具备极小尺寸和光滑壁面的纳米通道之前在分子动力学模拟中已经有一些讨论, 但是在实验室中实现制备并进行物质运输的观测, 是研究者所一直追求的. 对于从事理论和模拟方向的研究者而言, 实验结果可以在同尺度下同分子动力学模拟结果进行对比和相互验证, 也是长期以来所期待的, 这将极大丰富人们对纳米尺度物质运输的认识和理解.

(2) 尺寸越小, 表界面效应越突出^[1,2]. 新报道的实

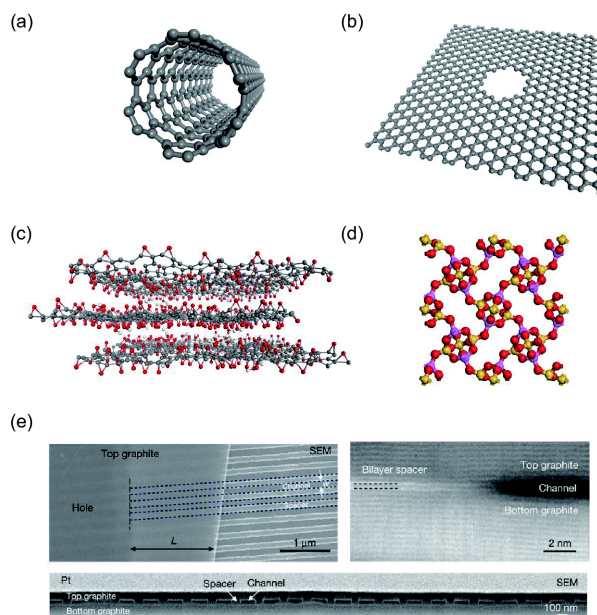


图 2 (网络版彩图)几种典型的纳米通道示意图. (a) 纳米管; (b) 纳米孔; (c) 氧化石墨烯膜中的毛细通道; (d) 钠沸石中的纳米多孔结构; (e) 二维材料范德华组装的石墨烯纳米通道^[27]

Figure 2 (Color online) Schematic of several typical nanochannels. (a) Nanotubes; (b) nanopores; (c) capillaries in graphene oxide membranes; (d) nanoporous structure in natrolite; (e) graphene nanocapillaries fabricated by van der Waals assembly using two-dimensional materials ^[27].

验结果不断拓展人们对纳米通道物质结构及输运行为的认识, 同时也让研究者意识到了新的科学问题. 部分实验结果呈现出强烈的非线性、非单调、非连续性等特征. 本文接下来将介绍一些用经典力学理论无法精确解释或者偏差很大的实验结果, 并探讨其背后可能蕴含的新机制.

需要说明的是, 针对受限液体的相关研究并不能片面地以为只有液体才是关注的重点; 事实上, 提供受限作用的固体及其带来的界面效应更为关键. 在纳米尺度下, 表面效应与界面效应凸显. 从某种意义上来说, 此时很难用传统的观点来严格区分流体和固体. 我们认为并不必纠结于研究对象本身属于固体力学还是流体力学的范畴. 力学研究的逻辑是用力学模型, 包括控制方程及边界条件来描述自然现象以及工程问题等. 赵亚溥^[29]在《近代连续介质力学》中介绍了著名力学家L. Euler曾指出的“连续介质力学的真正基础在于牛顿第二定律作用于物体的微元体”以及A. Einstein等人对连续介质力学的评价. 广义胡克定律以及

Navier-Stokes方程分别作为连续介质力学在固体和流体中的典型应用, 普遍存在于力学基础专业的教材中, 二者均是基于连续介质假设的, 即忽略物质的微观结构. 而一般的传统观点认为, 对固体和液体微观结构的研究属于凝聚态物理学的范畴. 在我们开始详细探讨受限液体的结构和输运之前, 不可避免的一个疑问就是: 在什么范围内这些力学模型仍然适用? 事实上, 该问题还没有确凿的结论. 一方面, 近年来连续介质力学同纳米与介观力学、物理力学相结合, 不断向多尺度和跨尺度方向发展^[2,29]. 可以认为: 在没有新物理引入的亚纳米体系中, 连续介质力学也可以成立; 在特定条件下, 量子效应也可以在宏观尺度中以某种形式体现. 纳米力学和物理力学共享多尺度力学的框架^[2,30]. 另一方面, 从其他角度理解该问题的一种可能的思路是^[7]: 基于连续介质假设的力学理论将涉及大量自由度(10^{23} 量级)的微观粒子集合的动力学问题(各粒子位置、速度、受力情况等), 简化为只含有少数参数(如密度、压强、温度等)的方程组. 例如, Green-Kubo关系给出了液体剪切黏度和应力自相关函数之间的关系. 该转化关系要求表征应力自相关函数的微观时间尺度要小于宏观动力学时间尺度, 由此可以得到

$$w > l_c = \sqrt{\nu \cdot \tau_\sigma} \approx 1 \text{ nm}, \quad (1)$$

其中, $\tau_\sigma \sim 10^{-12}$ s在皮秒量级, $\nu \approx 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 是运动黏度. 虽然目前实验室中可以加工制备的纳米通道尺寸绝大多数都是在1 nm以上, 但也需要注意到已经有可以把纳米通道尺寸拓展到埃尺度的报道^[27,28]. 该极限尺寸意味着在该领域科学问题的讨论分析中, 不能再高枕无忧地沿用传统连续介质力学模型, 或者仅对其做些简单修正就用来描述纳米通道相关力学问题. 结合各种分子间力和表面力的作用范围来看, 该问题中涉及多种特征长度和丰富的尺寸效应现象, 如图3所示. 正因为如此, 需要将纳米尺度下的表界面效应系统地引入纳米力学的理论框架中. “在纳尺度上很多重要的实验现象如果没有分子间力的基础是很难理解的^[2]”. 我们在这里并不打算详细介绍这些特征尺度和作用力, 感兴趣的读者可以参考文献^[2,30,31]. 由于各种分子间力和表面力的相互竞争, 正确认识和合理描述纳米尺度下界面处的各种相互作用的主次关系是理解和分析纳米通道受限液体的结构和动力学行为的重中之重.

本文将重点介绍近年来受限液体结构和纳米通道

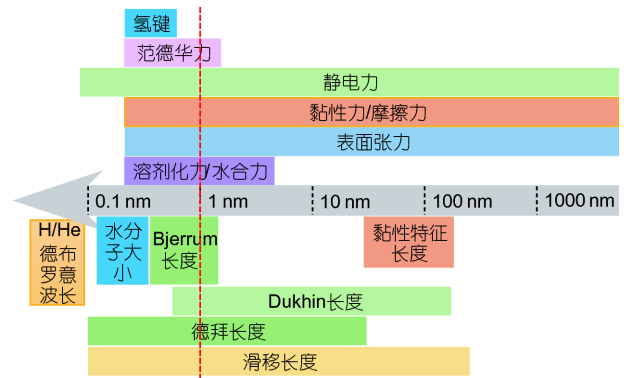


图3 (网络版彩图)与纳米通道相关的特征尺寸及各种表面力或分子间力作用范围示意图. 红色虚线标记了Bocquet和Charlaix^[7]建议的连续介质力学模型适用的极限尺寸

Figure 3 (Color online) Schematic diagrams of surface and intermolecular forces and various length scales related to nanochannels. Red dash indicates the “hydrodynamic limit” suggested by Bocquet and Charlaix^[7].

输运领域的研究进展. 在此基础上, 结合国内外微纳米力学研究进展和重大应用需求^[32], 进一步探讨与该问题研究密切相关的表界面物理力学机理、理论模拟与实验研究的有机结合、以及学科间交叉融合方面的发展方向等. 我们总结分析了该领域最新的系列实验报道, 认为目前存在以下若干关键科学问题, 同时也可能是力学工作者在该领域发挥重要作用的方向. 本文后面将针对这些问题有所侧重地讨论.

(1) 小尺寸效应. 热力学中的若干基本概念, 如表面张力、界面能等, 都是附属在界面层处定义的^[33]. 然而在很多小尺寸纳米通道的研究实例中, 并不能很好地区分该非均质的界面区域和均质的体相区域. 也就是说, 无法清晰地定义界面. 实验和计算机模拟都已证明固液(水)界面处界面层厚度约为1 nm, 密度及压强等属性在这个厚度内剧烈变化^[34]. 如果纳米通道的尺寸小于2 nm, 意味着相对的两个界面产生重叠, 其影响需要特别谨慎分析. 另外, 在如此小尺度下, 传统的双电层理论的应用也需谨慎^[7,28]. 这是因为, 如果表面电荷密度为 0.3 e/nm^2 时, 双电层的特征尺寸为1 nm, 可能与纳米通道尺寸相当. 此外, 常温下体相水的相对介电常数约为80. 而最新的实验结果表明, 纳米尺度下受限水的相对介电常数随尺寸减小呈现数量级的减小. 对于1 nm左右的厚度, 其垂直方向上的相对介电常数仅为2左右^[35].

(2) 界面限域效应. 水合离子及水合层是描述离子

在水溶液中传输的基本模型之一^[36,37]. 如果纳米通道的尺寸小于水合离子的直径, 空间限域效应将使离子的水合层发生变形甚至部分脱水, 壁面摩擦对水合离子在纳米通道中的传输的影响不可忽略^[27,28].

(3) 量子效应的影响. 室温下单原子气体氦的德布罗意波长约为 0.5 \AA , 与石墨烯表面粗糙度在同一个量级上. 研究石墨烯通道内氦气的输运时, 需要考虑量子效应. 描述纳米通道气体输运的经典理论Knudsen公式是建立在气体分子在通道壁面完全漫反射的假设基础上的, 对石墨烯通道中的气体输运并不适用^[38]. 在另外一个例子中, 组成水的元素之一氢是元素周期表中质量最轻的原子, 这表明在量子力学层面上对其进行处理时需要将其原子核与电子一起量子化, 即: 全量子化^[39]. 研究表明, 全量子化效应对于理解水的微观结构和反常特性至关重要^[40,41].

(4) 流固耦合效应. 纳米通道物质输运并不仅仅是针对流动的研究, 固壁表界面效应的影响是整个问题的核心所在. 纳米尺度下, 壁面完全刚性假设并不成立, 流动与固壁变形耦合在一起^[42]. 对界面处固体的原子尺度变形的研究不仅有助于理解纳米尺度下材料和结构的力学行为, 而且有助于从理论上更精确地预测物质输运效率.

限于篇幅及作者的认知, 本文不可能面面俱到, 感兴趣的读者可以进一步参阅本文开篇提到的几篇代表性文献或著作^[1-7].

2 受限空间内的液体结构

在纳米尺度下, 液体不能再被简单地处理为不考虑内部结构的连续介质. 尤其是在固液界面处, 存在一定程度的有序结构, 这已经是在实验和模拟中被验证的广泛共识^[34,43-45]. 我们可以进一步从以下几个方面思考这个问题. 首先, 水分子本身具有电荷不均匀且非对称的极性分子结构而且分子间存在较为特殊的氢键作用. 由于界面的存在, 体相水内部的对称性和宏观各向同性不再成立. 强烈的固液相互作用诱导界面水倾向于形成具有类似固体晶格特征的结构; 该效应同水内部的分子间作用(主要是氢键)相互竞争, 从而促使界面水形成某种有序结构, 如图4所示. 其次, 对应于一些疏水壁面, 固液相互作用不是很强, 该竞争关系则会产生如耗尽层等结构^[46,47]. 这属于疏水作用的

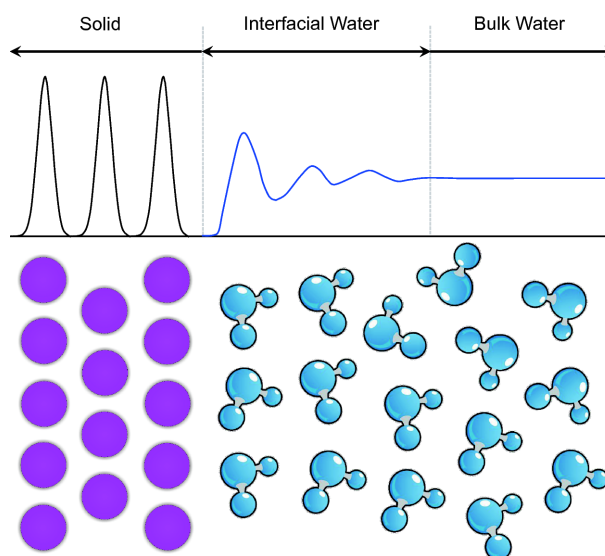


图4 (网络版彩图)界面水有序结构示意图. 也给出了固液界面非均质区域的组成结构: 固体壁面、界面水、体相水及其各自密度分布的示意图

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of the interfacial water. The heterogeneous region of the solid-liquid interface is also shown: solid wall, interfacial water, bulk water, and their density profiles, respectively.

研究范畴, 应另当别论^[48,49]. 再次, 结构决定性质, 固液界面有序结构的存在将给受限液体这一研究对象带来完全不同的受力状态, 并进一步显著影响受限液体的动力学行为. 比如, 受限液体在承受压缩过程中, 压力呈现震荡性特征^[3,4,50], 这主要是由于垂直于界面方向上的分层结构引起的; 而平行于受限壁面的有序结构以及面内形成的氢键网络等可能会减小跟壁面之间的摩擦, 导致受限液体的快速输运^[16,27,51]. 最后, 有序结构会导致液体本身的物性或者附属于表面或界面的参数跟宏观理论相比产生较大变化. 随着纳米通道特征尺寸不断减小, 有序结构化的受限液体甚至会占据整个受限空间, 对其性质及动力学行为起主导作用, 如受限状态下水的凝结、蒸发等动力学过程跟体相水相比有显著差异^[34]. 在本节中, 我们主要分析受限水的结构特征, 按照两个不同的方向: 垂直于受限壁面以及平行于壁面, 在2.1和2.2节分别讨论. 另外, 在2.3节中探讨了含有离子的盐溶液在受限环境中的结构这一特殊实例.

2.1 受限液体的近壁面层状有序结构

从实验手段来说, 能够直接观测固液界面处物质

结构的方法不是很多. 这主要是因为大多数基于电子或离子的探测很难穿过液相. X射线和中子衍射技术可以实现该测量并保证足够的精度^[43,44]. 另一方面, 表面力仪可以直接测量固体表面间的力学信号, 从而在分子水平上研究界面和受限液体的静态力和动态力. 虽然是基于力的测量, 但是也足以给出受限壁面处液体有序结构的强有力证据^[1,3].

亲水性固体壁面附近的界面水结构, 具有一定的共同特征, 而并不严格依赖固体壁面的物质构成. 例如, 实验或模拟得到的界面水的密度呈现震荡特性; 最接近固体壁面的那一层水的密度峰值最高, 一般也明显高于体相水密度; 然后这样的密度震荡会延伸2-3个分子层的厚度, 密度峰值逐渐衰减, 直至达到体相水的密度^[1], 如图4所示. 水分子的大小可以近似认为是2-3 Å. 从图4中也可以看出, 界面水的厚度约为1 nm^[2]. 在狭缝型纳米通道的受限空间内, 可以想象上下两个固体壁面处分别存在一个这样的界面水结构. 特别地, 如果受限空间的特征尺寸小于2 nm, 那么这两个近壁面界面水的有序结构不可避免地发生重叠, 相应的表面力场也会发生重叠, 从而引起两个固体壁面间受力状态的变化^[3,50].

让我们考虑两个正相对的类型图4所示的固体壁面处的界面水有序结构, 让它们逐渐靠近, 同时测量固体壁面的受力情况, 其实这就是表面力仪的实验原理. 两个壁面间距的分辨率可以控制在1 Å的量级, 测量力的灵敏度在纳牛级别^[52].

早期的实验详细地测量了两个含水合钾离子的光滑云母表面之间的短程水合作用力^[3,53]. 结果表明, 尽管水合力是总体排斥性的, 但它在两固体壁面间距小于1.5 nm时并不是单调变化的, 而是表现出震荡特性. 受力曲线震荡的周期约为2.5 Å, 恰好是近似水分子的大小或者说一层水的厚度. 这种震荡性曲线表明, 受限空间中的水是被一层层地压出去的, 也从一个侧面验证了图4中所示的界面水的有序结构.

2.2 面内有序结构

“水的结构是什么(What is the structure of water)?”是*Science*杂志成立125周年时提出的125个尚未解决且最具挑战性的基础科学问题之一^[54]. 受限水以及界面水的相态是水科学研究领域的重要分支和国际前沿热点^[39,40,55]. 基于高分辨率透射电子显微镜的实验研究

发现纳米水滴在两片单层石墨烯之间会形成独特的二维方形晶体结构^[9]. 从机理上来说, 石墨烯片层间的范德华相互作用, 也即吸附能, 使得两片石墨烯边缘贴合, 对被限制在这两片石墨烯之间的纳米水滴施加高达GPa量级的侧向压强. 这种极高的限域压强改变了体相水常见的四面体氢键结构, 使受限水形成二维方形氢键网络. 后续的相关实验研究证实两片石墨烯形成的受限空间内范德华压强为 (1.2 ± 0.3) GPa, 该高压会改变受限分子的物质结构甚至诱导化学变化^[56].

纳米尺度限域效应会明显影响受限水的结构形态、动力学行为以及热力学特性等^[57-66], 相关的内在机理还未获得全面统一的共识. 目前对于单层方形冰结构已有较为一致的认识, 即单层方形冰是由方形和菱形单元交替排列组成的长程有序的二维方形网络结构^[59]. 但双层冰、多层冰的结构, 及其不同相态间的转化, 仍然存在一些争论. 从力学的角度来看, 水在两片石墨烯之间由液态到类固态的相变具有二维液体的亚稳态极限(压缩极限)的特征^[67]. 基于此, 我们通过经典分子动力学模拟研究二维受限水在石墨烯纳米通道内的相态和相变, 系统地研究了二维受限水的压缩稳定极限, 发现多种新的二维冰相和相变过程^[67-69], 给出了石墨烯纳米通道内二维受限水的压缩极限相图和过热熔化相图^[67-71]. 模拟表明, 在不同的纳米通道宽度或温度条件下, 侧向压强作为一个可控因素, 能够实现二维受限水的一阶相变和连续型相变, 得到新的不同结构的二维冰相^[67,72].

我们在模拟中共观察到12种不同的二维冰相^[72], 分别是: 平的单层方形冰(fMSI)、之字形褶皱的单层方形冰(pMSI)、单层三角形非晶态冰(ML-T)、AB堆垛结构双层方形冰(BL-ABI)、AB堆垛结构双层方形非晶态冰(BL-AB₂)、AB堆垛结构双层菱形冰(BL-AB₁)、AA堆垛结构双层正六边形冰(BL-ice I)、AA堆垛结构双层方形管状冰(BL-VHDI)、AA堆垛结构双层三角形冰(BL-AAI)、ABA堆垛结构三层方形冰(TL-ABAI)、ABA堆垛结构三层菱形冰(TL-ABA)和AAA堆垛结构三层三角形冰(TL-AAAI). 部分二维冰相如图5所示, 其中蓝色虚线箭头和红色实线箭头表示侧向压强和温度可以主导二维冰之间的转化. 图5未给出所有的二维冰结构以及转化关系, 我们在这方面的研究发现另有详细总结^[72].

常温下, 分子动力学模拟发现石墨烯纳米通道内

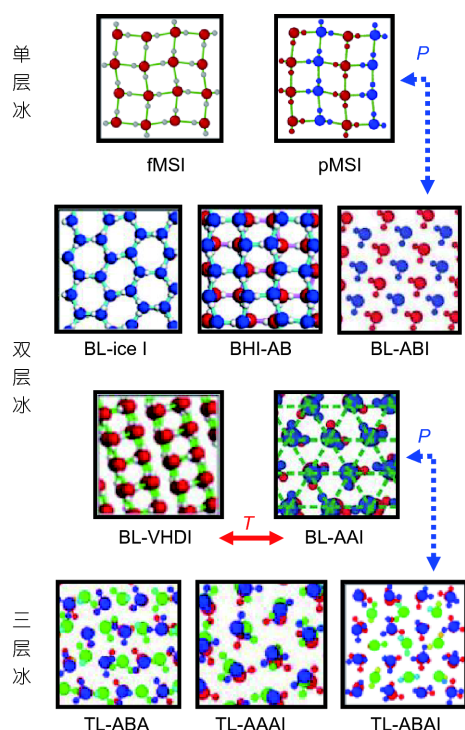


图5 (网络版彩图)分子动力学模拟中得到的几种典型的二维冰相结构. 图中标注了不同相态间通过调节温度或者侧向压强而得到的转化关系示例

Figure 5 (Color online) Several typical 2D ice phases and phase transitions obtained from MD simulations. Examples of phase transitions induced by changing lateral pressure or temperature are denoted.

二维受限水的相态行为对通道宽度和侧向压强极为敏感. 当受限尺寸在一定的区间内($6.0 \text{ \AA} \leq h \leq 11.6 \text{ \AA}$, h 代表两层石墨烯碳原子的中心间距)、侧向压强不超过 3.5 GPa 的范围内, 能够形成6种单层、双层、三层晶态/非晶态冰结构^[67]. 这6种二维冰结构的晶格常数是 $(2.79 \pm 0.06) \text{ \AA}$, 均与实验结果相吻合. 单层冰能够形成规则的氢键网络, AA堆垛结构的三角形冰相可以在面内形成规则的三角形网络构型并具有规则的层间氢键, 而AB堆垛结构的非晶态相只能在单层内形成菱形网络构型. 石墨烯纳米通道内形成单层冰的压缩极限大于 600 MPa , 双层冰的压缩极限大于 1.55 GPa , 三层冰的压缩极限大于 1.85 GPa , 表明石墨烯纳米通道内范德华压强很高, 达到 GPa 量级. 通过模拟得到的不同宽度纳米通道内二维受限水发生相变的侧向压强, 绘制得到二维受限水的压缩极限相图, 发现二维受限水的压缩极限曲线具有多个局部最小值, 其斜率变化满足Clayperon方程. 进一步的模拟研究发现多种新的二

维冰结构以及相变过程^[67-71], 例如固相到液相到固相、晶态到非晶态到晶态以及方形冰纳米管屈曲失稳等转变. 在固相到液相到固相的过程中, 会出现中间态的无序液相, 即Oswald staging现象^[68], 而相变过程中的固相具有不同的基本结构单元特征, 表明中间相态的产生是由于在相变过程中需要重构氢键网络^[71].

分子动力学模拟和第一性原理计算中得到的单层方形冰主要是由方形单元和菱形单元交替排列形成^[73], 而另外一种菱形单元形成堆积层错, 类似于极化的水分子链^[74]. 常温下的热扰动会引发水分子的自发翻转行为, 导致不同基本单元之间的相互转化, 最终造成单层方形冰在动力学上的结构演化. 翻转行为引起周围水分子排列的扰乱是一个动态过程, 随着水分子的重新定向排列演化得到一个亚稳态构型而逐渐平息. 我们发现分子动力学模拟得到的单层方形冰的轻微菱形的结构可以平均出与完美方形构型几乎无法区分的形貌, 即几何平均和时间平均得到的方形构型. 我们在单层冰的过热模拟中同时发现了连续的和非连续的相变^[75]. 单层方形冰的过热熔化行为是一个温度和压强相耦合的相变, 在一定程度上, 这个相变可以被看作是随温度变化的压缩极限. 在极高的侧向压强条件下, 中间态的单层三角形非晶态冰(ML-T)会在单层方形冰的过热过程中形成. 在极高的侧向压强和狭窄的纳米通道条件下, pMSI的过热熔化中出现了反常的固态到ML-T到液态转化并伴有ML-T和液态的共存相. 被发现的中间态三角形相和共存相对理解二维受限水/冰的熔化具有重要意义. 然而, 在较低的侧向压强条件下, 单层冰的过热熔化情形是一阶相变. 另外, 在较宽的通道宽度和较高的侧向压强条件下, pMSI在加热过程中可以转化为具有方形结构的AB堆垛的双层非晶态冰(BL-AB₂). 单层冰过热熔化的潜在机理是升高的温度破坏了单层方形冰有序的氢键网络结构, 同时, 侧向压强决定了过热熔化相变的情形. 高的侧向压强将会阻止立即产生的液态相, 造成非晶态相和共存相的形成.

在极高的侧压强作用下, 受限水在石墨烯纳米通道内能够形成一种新的二维双层冰结构(BL-ABI)^[69]. BL-ABI是一种AB堆垛结构的双层晶体冰, 水分子结构是AB堆垛的方形排列, 具有规则的氢键网络和有序的氢原子构型, 其氧原子构型呈现类似方形的排列. 从pMSI到BL-ABI的相变是通过晶态到非晶态到晶态的

路径, 并且是一阶相变, 在压缩/降压过程中, 势能发生突变并出现明显的滞后环. 压缩/降压过程中, 势能曲线的突然急剧上升和下降标志着单层/双层冰的结构转化, 同时, 给出了二维单层/双层冰的压缩/拉伸极限. 在pMSI和BL-ABI之间的中间相BL-AB₂是一种双层的氢原子无序的结构, 但氧原子构型是有序的类型方形排列. 从双层液态水到BL-VHDI和BL-AAI的相变分别是一阶相变和连续型相变^[70]. 在压缩极限相图中 ($h=9.0 \text{ \AA}$), BL-VHDI与BL-AAI之间存在一个温度阈值 ($\sim 275 \text{ K}$), 这表明双层受限水的一阶相变与连续相变依赖于温度. BL-VHDI的熔化是一个两阶段过程: 先一阶相变转化成双层三角形冰, 然后连续相变变成无序液相. 在模拟中, BL-VHDI到BL-AAI的相变均出现弯曲的BL-VHDI中间状态. 从力学的角度, 压缩和过热极限中BL-VHDI到BL-AAI的变过程可以看作是方形冰纳米管的屈曲失稳, 系统温度和侧向压强是相互作用而且相互关联的. 系统温度决定了方形冰纳米管中水分子间的氢键作用力强度, 而侧向压强直接导致了这种结构转化.

石墨烯纳米通道内存在3种不同的三层晶态/非晶态冰结构^[68]: TL-ABAI, TL-ABA和TL-AAAI. 需要注意的是, TL-ABAI是一种类似于笼形水合物的规则结构, 每一层中水分子构型是方形的, 而其他两种分别为菱形和三角形结构. 随着侧向压强的增加, 石墨烯通道内水分子构型从三角形结构向方形结构转化的过程是一个典型的固态到液态到固态的相变, 并伴随有势能和法向压强的突跃. 对于这3种结构, 氧原子密度分布显示中间层的密度峰值明显低于其他两层而且中间层区域较宽. 均方位移结果表明中间层与其他两层明显不同, 中间层水分子的振动相比于其他两层更剧烈. 层间大量的氢键使得三层冰中每一层的动力学行为是相互关联的. 在TL-AAAI中, 与石墨烯壁面相邻的两层中的水分子比中间层的扩散更快.

在狭小空间内受限水结构的相关实验研究引起了模拟工作者的广泛关注. 国内外多个研究组通过分子动力学模拟、量子蒙特卡罗方法以及第一性原理计算等各种主流模拟方法预测了多种新的二维冰结构, 并对二维受限水/冰的结构和性质进行了详细的研究^[58-65, 76-87]. Chen等人^[59, 76, 77]采用第一性原理计算和量子蒙特卡罗方法研究了单层冰和双层冰, 发现单层方形冰在2.0 GPa压强以上时最稳定, 在2.0 GPa以下, 五

边形单层冰结构最稳定^[76]. Corsetti等人^[60]在第一性原理计算中得到双层管状冰和双层三角形冰, 其中双层管状冰结构与Bai和Zeng^[78]预测的结构很接近, 但氢原子构型略有差异. Zhu等人^[79]在分子动力学模拟中发现双层互锁五边形冰结构. 但AA堆垛的双层方形冰目前仍然存在争议, 第一性原理计算得到的双层方形冰被证明是不稳定的^[77], Raju等人^[63]使用ReaxFF势函数模拟得到的双层和三层方形冰结构还有待验证. 因此, 石墨烯纳米受限空间内受限水/冰的相态行为还需要进一步深入研究.

2.3 受限空间对水合离子结构的影响

盐溶液中的离子, 会跟它周围临近的水分子结合, 形成水合离子. 溶液里的离子大都是以水合离子形式存在的. 一般说来, 当水分子与离子间相互作用强于水分子之间的氢键作用时, 水的结构就遭到破坏, 水分子形成壳状围绕在离子附近, 这被称为水合层. 第一层之外的水分子也受到离子作用, 但该作用随着距离增大而急剧减弱. 因此, 可以想象离子周围会存在数个水合层, 距离中心离子越远, 有序结构特征越不明显, 进而逐渐过渡到体相水的状态^[36, 37]. 从某种意义上说, 这种结构跟图4中所示的固体壁面附近界面水的有序结构有一定的相似之处. 如果我们把这里的离子当作一种尺寸极小的固体物质的话, 就更容易跟图4中的常规固体表面的水合层结构进行对比^[43].

以上讨论的水合离子及水合层的结构是在体相溶液中的, 其特征尺寸一般在数埃到数纳米的量级. 需要注意的是, 跟离子结合的水分子并不是一成不变的, 而是跟周围的环境存在不断的水分子交换, 而且满足一定的动态平衡. 另外, 我们并不能认为水合离子是一个刚性球, 它的存在只是一个相对稳定的状态, 是一种在受力情况下可能会发生柔性变形的亚稳态结构. 如果类似的结构被受限在尺寸极小的狭缝里, 势必会导致这种球形的水合离子被“压缩”. 还有一种可能是受限作用使水合离子发生部分脱水, 形成类球缺形的水合离子, 从而引起其结构发生根本性改变. 虽然水合离子的模型在解释各种实验现象中被广泛应用, 但是在极小受限空间内的结构变化仍待进一步详实的实验或模拟验证. 这种结构性的改变, 也被认为是影响纳米通道中离子输运的关键机制之一^[28], 我们在下一节中将会进一步深入讨论该问题.

3 物质输运

纳米通道内的物质输运不仅具有极其重要的基础科学意义,而且在生物仿生、海水淡化、绿色能源等领域具有广泛的潜在应用^[5,6].生物体内的水通道和离子通道是典型的大自然形成的纳米通道,在实现基本生理机能中扮演着不可或缺的角色^[88].基于尺寸控制的离子筛选,为新型海水淡化过滤膜的制备提供了全新的设计思路^[16,17,89].而利用纳米通道制备的能源收集及转换器件,也展现出了巨大的应用价值^[13-15,90-93].此外,页岩气作为一种清洁能源,因其储量丰富、分布广泛,引起了研究者的极大关注.贮存页岩气的页岩层中存在大量微纳米孔隙,所以纳米通道物质输运也成为页岩气开采中涉及的关键力学问题^[94-99].

近年来,学术界对流动行为和界面效应的研究,从宏观尺度一直拓展到纳米尺度,探索远远没有止步^[5-28].这些研究成果展现了纳米尺度下物质输运和筛选更加丰富的实验现象,而其背后的作用机理,也引起了研究者的思考.图6中总结了近年来该领域比较有代表性的部分实验结果^[16,18,27].

如图6(a)所示,采用“Hummers法合成-超声分散-真空抽滤”等一系列步骤制备的氧化石墨烯(GO)薄膜内部含有连通的二维毛细通道.该通道尺寸(高度)与环境湿度有关,但基本是在1 nm的量级上.2012年,英国曼彻斯特大学Geim课题组^[16]报道了基于GO薄膜研究物质传输的实验结果.研究表明,总厚度为1 μm左右(约含有1000层GO薄片)的GO薄膜具有特殊的隔气透水性能.在实验中,绝大部分气体和有机液体都无法通过这种GO薄膜中的纳米通道,显示出其良好的密封性.但是,唯有水能够透过该GO薄膜进行蒸发.特别地,蒸发实验中水通过该GO薄膜的流量与通过等面积空孔的流量近似,显示出这种GO薄膜可以允许水的快速通过.结合分子动力学模拟,该现象背后的力学机理被归结为水在纳米毛细通道中的有序结构以及纳米通道界面效应导致的超高的毛细压力^[16].

更有趣的是,该实验团队的后续研究尝试了一系列厚度的GO薄膜,并经过不同的超声剥离时间得到高度叠层的GO(即HLGO)^[18].实验发现仅含几个片层的HLGO薄膜能允许有机溶剂的高效快速通过,并表现出优异的组分筛分性能.由于内部缺陷或者小片层边缘处的不完整覆盖,HLGO薄膜中随机分布有小孔.这

些小孔由GO片层间形成的短通道连接,其宽度约为1 nm.当厚度降低时,物质透过HLGO薄膜所需经历的路径长度大大缩短,水分子和有机溶剂均表现出高渗透率.而当GO薄膜厚度增大时,有机溶剂在其中的渗透率指数衰减,而水分子始终能以更快的速度通过,如图6(b)所示.这也跟图6(a)中报道的实验结果一致.这是因为两者的传输路径及渗透方式随厚度的变化有所不同.此外,该工作中报道了HLGO薄膜对溶有小分子有机染料的甲醇溶液具备超过99.9%的过滤效果.该系列结果充分表明GO薄膜广泛适用于水溶液体系和有机溶剂体系中的纳米过滤及筛选等应用^[100].

基于碳纳米管进行的物质输运,特别是水输运相关的实验和模拟研究更是不胜枚举^[101-105].实验和分子动力学模拟都表明,碳纳米管中的水在固液界面处受到的摩擦力很小,所以其中的受限水可以实现高速流动,流量比经典流体力学模型采用无滑移边界条件估计的流量高几个数量级^[12,101].碳纳米管中测得的滑移长度跟纳米管直径相当,而且呈现出强烈的管径(壁面曲率)依赖性.这是因为,碳纳米管中水传输的摩擦系数与管道曲率半径正相关,即碳纳米管半径越小,摩擦系数越小,相应的流动增强系数就越大^[12,105].然而对于氮化硼纳米管,并没有发现明显的流动增强现象^[12].

我们知道,碳纳米管和氮化硼纳米管的晶体结构十分类似,各自的基本构成单元六元环的大小也相差无几,二者仅仅是电子结构有所不同,这说明界面流动与滑移跟物质微观层次上的电子结构性质有密切关联^[12].但是另一方面,石墨烯表面同氮化硼表面水的接触角差异并不明显^[106],这表明两种壁面与水的相互作用差别不大.基于第一性原理分子动力学模拟结果也表明两种表面与水之间的摩擦系数差别不足以解释实验中的巨大差异^[107].该问题仍待于进一步的讨论和研究.

2016年,Geim研究团队^[27]进一步提出了一种基于二维晶体材料组装构筑纳米通道的新方法.该方法可以形象地描述为用“搭积木”的方法将尺寸不同的二维晶体材料堆垛成纳米通道.该构筑方法充分利用了石墨烯厚度极薄及其表面光滑的两个特性:一方面该通道的尺寸调整精度可以控制在0.34 nm;另一方面,该通道的壁面具有原子级光滑的特征.水输运流量与通道尺寸呈现出非单调变化的特性,如图6(c)所示.实验和分子模拟进一步研究了该纳米通道中的水传输机

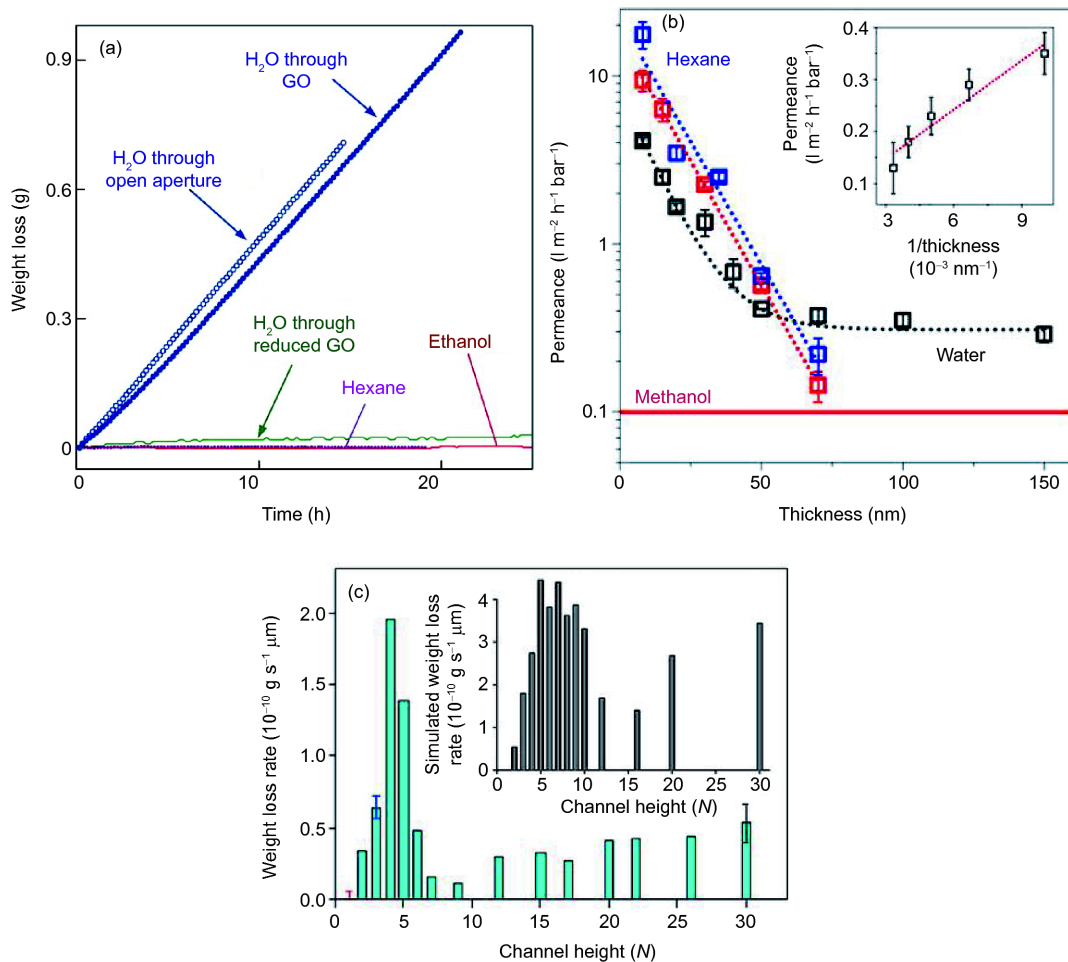


图 6 (网络版彩图) 纳米通道物质运输典型实验结果. (a) 基于氧化石墨烯薄膜的不同物质的渗透实验^[16]; (b) 甲醇、己烷和水等通过高度叠层的氧化石墨烯薄膜渗透率的膜厚依赖关系^[18]; (c) 石墨烯纳米通道水传输的尺寸特性^[27]
Figure 6 (Color online) Typical experimental investigations on the mass transport through nanochannels. (a) Permeation through graphene oxide membranes [16]; (b) thickness dependence of permeance for methanol, hexane, and water through HLGO membranes [18]; (c) dependence of the water flux on channel height of graphene nanocapillaries [27].

理, 发现固液界面相互作用对纳米流体流动行为具有决定性影响: 分子尺度下, 固液界面作用, 需要包含分离压力的影响, 这将在常规毛细压力的基础上进一步增大水传输的驱动力, 从而提高水的输运效率, 使纳米尺度的流体输运表现出跟宏观尺度截然不同的尺寸效应; 而石墨烯与水之间的界面滑移也对水输运效率的提高有显著贡献.

这几个代表性的实验工作展现了纳米通道受限空间内物质运输的尺寸效应. 而且我们发现在如此小尺度下, 实验现象更加丰富. 力学工作者在该领域的探索总是希望能采用合理的力学模型来描述这些实验结

果. 而图6中展示的3个实验结果所涉及的纳米通道物质运输部分实验结果无法用经典力学理论来充分描述. 从研究对象本身来看, 纳米通道的横截面积要么是近似矩形, 要么是近似圆形, 这很容易让我们联想到 Navier-Stokes 方程应用的典型实例: Poiseuille 流动或 Hagen-Poiseuille 流动. 在描述这些实验结果时往往存在3个普遍的问题: (1) 该方程是否适用? (2) 边界条件该如何设置? (3) 纳米通道中流动的驱动力如何确定? 这几个问题目前很难给出确定的统一回答. 在这里, 我们将结合自己的研究基础开展探讨, 以期能够抛砖引玉. 对于第一个问题, 当然有两种不同的看法. 一是在

研究对象的特征尺度和物质结构的微观尺度量级相当的情况下, 连续介质模型将不再适用, 因此会有学者断言基于连续介质力学假设的Navier-Stokes方程不能用于纳米通道物质运输的研究中. 然而, 我们对此有一些需要额外补充的认识. 虽然纳米通道中的受限流动表现出强烈的有序结构特征, 垂直于受限壁面方向上的液体密度分布呈现出明显的震荡性, 但是包括我们在内的很多研究团队的大量模拟结果表明, 对于两层或者三层的受限水, 如果在没有额外施加很大的侧向压强的情况下, 很难在实验中观测到水分子层间密度为0. 因此, 纳米通道内受限液体的密度分布仍可以被认为是光滑可导的连续函数^[34,47,108]. 而且在针对Couette流动和Hagen-Poiseuille流动两种问题进行的分子动力学模拟中, 纳米流动的速度分布均符合Navier-Stokes方程所给出的精确解析解的描述. 基于这两点以及在引言中针对式(1)的讨论, 我们认为: 研究纳米通道物质运输相关问题时, 在没有更好的选择情况下, 应该可以谨慎地使用Navier-Stokes方程. 当然, 该观点只是推论性的, 其合理性仍需要进一步的严格证明. 接下来, 我们将分别讨论其边界条件以及方程中流动驱动力的问题, 并在3.3节中讨论纳米通道中的离子输运问题.

3.1 滑移长度

边界滑移是指固液界面间动量传递引起的切向速度不连续^[109]. 它反映的是固液界面间的耦合程度^[7]. 滑移长度是表征边界滑移的特征长度. 根据其定义, 滑移长度是速度分布沿界面处的速度梯度外延至跟固体壁面速度一致的点与固液界面之间的距离.

事实上, 流体力学领域关于无滑移边界条件和滑移边界条件的争论及其机制的研究已经有200多年的历史, 至今也未能完全解决^[45]. 现在基本上可以认为在某些壁面的纳米通道流动中需要考虑滑移边界条件. 然而, 边界滑移本身的物理力学机制到目前仍然不完全清楚. 已有研究证实, 边界滑移的大小受到多种影响因素的作用^[2,45], 如壁面亲疏水性、壁面光滑程度、近壁面液体黏度、耗尽层、剪切率、壁面曲率、双电层等等. 近期的实验研究报道的结果已经展示了单根碳纳米管^[12]以及石墨烯纳米通道^[27]内的水传输流量的实验观测, 研究发现碳纳米管及石墨烯纳米通道内的水流动与壁面摩擦很小, 滑移长度在几十纳米的量级

上. 这方面的研究方兴未艾, Xie等人^[23]最新发表的实验结果表明在覆盖石墨烯的二氧化硅纳米通道中测得的水/石墨烯界面的滑移长度的平均值为16 nm.

分子动力学模拟针对滑移长度的研究分为非平衡分子动力学模拟方法以及基于Green-Kubo公式的平衡态模拟方法. 前者一般是对模拟液体施加体力驱动纳米通道内的受限液体的运动^[47,108,110]. 后者主要基于对固液界面间摩擦系数的计算^[105,107,109]. 虽然分子动力学等模拟手段看似可以建立起理想化的纳米通道并开展研究. 但是受制于描述固液界面间作用以及水模型等的经验力场参数的精确性, 模拟结果也差别明显, 从几纳米到微米量级的滑移长度都有报道^[111]. 这使得模拟结果跟实验无法进行定量对比.

为正确预测纳米通道物质运输的流量, 滑移长度是一个极其重要的参数. 对滑移长度的深刻认识仍需要进一步的深入研究. 我们认为, 针对滑移长度的后续讨论, 以下几个问题需要特别注意.

(1) 针对确定的固液物质, 滑移长度是不是常数? 已有研究证实滑移长度与固体壁面的曲率相关^[12,105]. 另有模拟结果表明对于较高剪切率的情况, 滑移长度依赖于驱动力^[108,110]. 由于纳米通道尺寸小, 所以其内部流动的剪切率高也不足为奇. 如果滑移长度不再是关于驱动力的常数, 那么会给该问题带来更多的不确定性.

(2) 对于极小尺寸的纳米通道, 如仅可容纳1-2层水分子通过的尺寸, 如何定义滑移长度? 与该问题类似的, 在此类情况下, 我们也无法按照常规方式定义接触角、液面的界面曲率等常用参数. 这本身就给经典理论在极小尺寸下的应用带来了新的挑战.

(3) 针对实验中观测得到的滑移长度跟模拟中得到的滑移长度存在的差异, 我们认为需要进一步考虑实验环境中真实壁面与模拟体系中表面的细微差别^[112-115], 如固体表面的缺陷、官能团、表面电荷密度, 水分子在固体表面的解离等等. 这些细微的差别会对滑移长度的模拟带来重要影响.

3.2 驱动机制

在纳米通道物质运输的相关研究中, 可能最直观测得的实验数据就是流量. 而如果通过Navier-Stokes方程预测流量, 最常见的驱动力项为通道两端的压差. 这在逻辑上也是很自然的, 驱动是因, 流量是果, 其他

诸如通道几何尺寸、壁面性质等都是约束条件。

在分子动力学模拟中, 压差一般通过施加在流体粒子上的体力来实现, 这本身就是基于Navier-Stokes方程中压差项和体力项是等价的这一前提。在实验中, 作为驱动力的纳米尺度下的毛细力跟宏观尺度下截然不同。前者需要考虑界面效应及分子间力的影响^[2,16,27]。此界面效应已经被用于解释氧化石墨烯薄膜中水的快速渗透问题^[16]。

另外在部分实验中, 针对纳米通道物质运输问题直接施加压差驱动并不现实, 而往往是采用蒸发的办法实现的^[16,18,27], 但纳米尺度下蒸发的机理并不完全清晰^[116]。所有这些难题交织在一起, 是目前采用力学模型或者分子动力学模拟来预测纳米通道物质运输的流量仍存在些许困难的根源所在。

而对于筛选及过滤问题, 还可能存在着浓度梯度等驱动方式。从某种意义上来说, 这跟蒸发驱动下的物质运输都属于化学势驱动的机理。利用水在纳米通道中的润湿铺展的毛细力驱动, 是另外一种方式^[23]。在模拟中, 也常见采用电场、热梯度等驱动方式^[117,118], 以及利用固体壁面机械运动的方式^[102,103,119]。实际上, 这些驱动方式能否在模拟中简单地用对于所有液体分子施加相等大小的体力来近似, 是一个尚未被证实的结论, 甚至这种近似可能存在一定的问题^[120]。当然, 模拟中也有一些改进的方法来取代这种体力驱动的方式^[121,122]。我们前面也已经指出, 各种纳米通道的特征尺寸已经可以和目前计算机所能接受的分子动力学模拟体系尺寸相比了。这诚然为基于分子动力学模拟解释最新的一些实验结果从尺寸上解决了一个难题。然而, 在我们前期的工作中也发现, 针对纳米通道物质运输问题的研究, 固然需要对纳米尺度下物质运输行为的新机制进行全面的认识, 但是, 对驱动机制的合理简化也会对该问题的研究产生重要的影响。模拟总是针对现实实验在某种程度上的简化。从细节上来说, 建立真正地反映实验设计及其装置的模拟体系, 是进一步分析实验数据和认知控制机理的关键。这里的细节, 除了包括3.1节最后指出的壁面细节, 也包括对驱动机制的合理建模。总之, 针对驱动机制的模拟及理论分析非常复杂, 涉及多物理场以及多物质相态的问题。我们应该先从简单的模型开始, 在深入探讨其分子机制的基础上, 再逐渐深入, 分析并探索其他复杂的驱动方式, 从而为力学模型提供合理的数据支持。

3.3 离子运输

我们在2.3节中讨论了水合离子在受限空间内的结构。对于较强的限域效应, 不仅水合离子的静态结构会被改变, 其动态输运行为也会受到不可忽略的离子与壁面相互作用的影响。

基于二维材料范德华组装的方法, 可以得到尺寸仅为0.67 nm的埃级通道。该通道的受限尺寸跟常见水合离子的尺寸相当。传统的观点认为直径大于通道尺寸的离子不能渗透, 但是基于前述的埃通道对多种不同尺寸的离子进行的传输实验结果表明这种解释过于简单。如果水合离子直径太大, 通过小尺寸通道当然要克服非常大的能垒。然而, 实验结果显示对于与纳米通道尺寸相当的大离子仍然可以通过^[28]。分析表明这是因为水合离子通过纳米通道时会伴随着其水合层的变形或者部分脱水^[123]。从图7中可以看出, 对于多种常见的阳离子来说, 水合离子尺寸越大, 其在埃通道中受到的壁面摩擦越强, 从而使通道壁面对离子电迁移率的改变更加明显。但是比较有趣的是氯离子, 仅从水合离子的尺寸来说, 水合氯离子跟水合钾离子大小几乎一致。但是受限通道对两者电迁移率的改变却明显不同。这一结果看似令人费解, 但我们分析这是由于电荷不对称效应引起的。对于本身带正电的钾离子来说, 它更容易跟水分子中带负电的氧相互作用, 从而使氢指向水合离子外侧。而对氯离子来说, 情况恰好相反, 其水合离子结构中

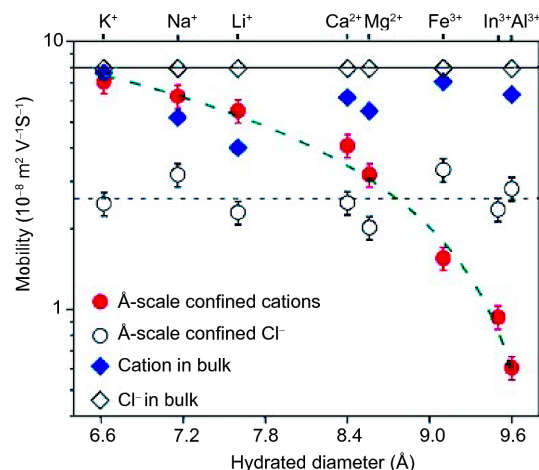


图7 (网络版彩图)纳米通道(尺寸约为6.7 Å)中各种离子电迁移率的变化及其与水合离子直径的关系^[28]

Figure 7 (Color online) Ion mobility under the confinement in a nanochannel with a height of 6.7 Å as a function hydrated diameter of ions [28].

氧原子更靠近水合层的外侧. 石墨烯和氮化硼等都使水分子极化, 使得氢氧根基团优先指向其表面^[124]. 这表明与相同尺寸的阳离子相比, 阴离子应与石墨烯和氮化硼壁面表现出更强的相互作用, 这将导致其与壁面的摩擦更大, 并因此降低其流动性, 与实验观测到的阳阴离子电迁移率的受限不对称性一致^[28].

我们前面提到过, 氧化石墨烯薄膜中毛细通道也是纳米量级的. 这意味着氧化石墨烯薄膜可能用于筛选盐溶液中的离子, 实现水和离子的选择性分离. 实验结果表明, 层间距为0.9 nm的GO薄膜的离子截留临界尺寸也近似为0.9 nm, 即GO薄膜可作为分子筛将水合半径大于0.45 nm的溶质完全阻隔, 而小于0.9 nm的水分子和水合离子可以自由透过该GO薄膜^[8]. 此外, 实验测得该筛选效应不仅对离子尺寸要求非常精准, 而且要比经典的浓度扩散快上千倍, 这是由于石墨烯与离子之间的相互作用使离子在纳米通道中聚集, 从而形成了更高的浓度梯度. 然而, 对比图7中几种离子的水合直径发现, 该尺寸并不能满足对海水中常见离子的过滤. 为此, 研究者进一步采用环氧树脂对经过不同环境湿度处理后的GO薄膜进行封装并实现物理限制. 于是GO薄膜的层间距可以控制在0.64–0.98 nm范围内^[17]. 该手段能够有效抑制GO薄膜在水中的溶胀, 从而精确控制离子筛选与过滤, 实现了对钠和氯两种离子高达97%的截留率. 从而使实验室研究朝着基于GO薄膜大规模制备来实现海水淡化的目标又迈进了一步.

4 展望

液体的结构及其输运, 在人们的日常生活中已司

空见惯, 甚至不太可能再得到过多的关注. 然而, 到了纳米尺度, 由于分子间力和界面效应的影响, 受限液体的结构和动态输运行为, 与宏观尺度截然不同. 目前来看, 对该问题的认识也远不够深入. 特别地, 我们觉得, 对作为力学专业的科研工作者来说, 在纳米通道的输运问题的研究过程中往往存在一些困惑. 一方面, 由于前述的限域效应、量子效应及小尺寸效应等, 传统力学理论无法精确描述纳米通道物质输运的最新实验结果, 其原因主要是对边界条件的处理弱化了表界面效应的决定性贡献. 另一方面, 关于传统力学模型适应性的质疑, 在没有更合理更本质更普适的理论提出之前, 将不会停止. 我们认为, 应该辩证地看待该问题. 纳米通道受限液体结构及输运的研究对力学工作者来说既是挑战也是机遇. 这要求我们需要站在一个新的视角来审视传统力学理论的前提条件和假设基础, 应该将分子间力主导下的表界面效应系统地纳入纳米力学的理论框架中, 综合考虑限域效应、界面效应、多物理场效应对纳米通道中液体结构和流动行为的影响, 提供分子层次的认知和统一的理论模型.

理论和模拟研究, 需要进一步加强同实验研究的结合, 给出纳米通道中物质输运驱动力的微观描述及调控方案. 而对新模型的检验, 需要新型纳米器件设计及实验观测结果的进一步校正. 此外, 通过前面的所有讨论也可以看出, 纳米通道受限液体的结构和输运问题, 并不是单属于某个学科的研究范畴. 纳米力学要想在此领域占据一席之地, 需要注重同物理、化学、材料、化工等其他学科进行交叉合作研究, 更深刻地理解研究对象的本质以及表界面效应的细节, 这对于新的力学模型的建立至关重要.

参考文献

- 1 Israelachvili J N. *Intermolecular and Surface Forces*. 3rd ed. Cambridge: Academic Press, 2011
- 2 Zhao Y P. *Physical Mechanics of Surfaces and Interfaces* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2012 [赵亚溥. 表面与界面物理力学. 北京: 科学出版社, 2012]
- 3 Israelachvili J, Wennerström H. Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions. *Nature*, 1996, 379: 219–225
- 4 Granick S. Motions and relaxations of confined liquids. *Science*, 1991, 253: 1374–1379
- 5 Eijkel J C T, Berg A. Nanofluidics: What is it and what can we expect from it? *Microfluid Nanofluid*, 2005, 1: 249–267
- 6 Schoch R B, Han J, Renaud P. Transport phenomena in nanofluidics. *Rev Mod Phys*, 2008, 80: 839–883
- 7 Bocquet L, Charlaix E. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1073–1095
- 8 Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 2014, 343: 752–754, arXiv: 1401.3134

- 9 Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, et al. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, 2015, 519: 443–445, arXiv: [1412.7498](#)
- 10 Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 2001, 414: 188–190
- 11 Holt J K, Gyu Park H, Wang Y, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 2006, 312: 1034–1037
- 12 Secchi E, Marbach S, Niguès A, et al. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 2016, 537: 210–213
- 13 Feng J, Graf M, Liu K, et al. Single-layer MoS₂ nanopores as nanopower generators. *Nature*, 2016, 536: 197–200
- 14 Feng J, Liu K, Graf M, et al. Observation of ionic Coulomb blockade in nanopores. *Nat Mater*, 2016, 15: 850–855
- 15 Ou X, Yu Y, Wu R, et al. Shuttle suppression by polymer-sealed graphene-coated polypropylene separator. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 5534–5542
- 16 Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444, arXiv: [1112.3488](#)
- 17 Abraham J, Vasu K S, Williams C D, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 546–550, arXiv: [1701.05519](#)
- 18 Yang Q, Su Y, Chi C, et al. Ultrathin graphene-based membrane with precise molecular sieving and ultrafast solvent permeation. *Nat Mater*, 2017, 16: 1198–1202, arXiv: [1710.00047](#)
- 19 Chen L, Shi G, Shen J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing. *Nature*, 2017, 550: 380–383
- 20 Stein D, Kruithof M, Dekker C. Surface-charge-governed ion transport in nanofluidic channels. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 035901
- 21 Martins D, Chu V, Prazeres D M F, et al. Ionic conductivity measurements in a SiO₂ nanochannel with PDMS interconnects. *Procedia Chem*, 2009, 1: 1095–1098
- 22 Duan C, Majumdar A. Anomalous ion transport in 2-nm hydrophilic nanochannels. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 848–852
- 23 Xie Q, Alibakhshi M A, Jiao S, et al. Fast water transport in graphene nanofluidic channels. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 238–245
- 24 Morris R E, Wheatley P S. Gas storage in nanoporous materials. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4966–4981
- 25 Diercks C S, Yaghi O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science*, 2017, 355: eaal1585
- 26 Yuan Q, Zhao Y P. Topology-dominated dynamic wetting of the precursor chain in a hydrophilic interior corner. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 2012, 468: 310–322
- 27 Radha B, Esfandiar A, Wang F C, et al. Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision. *Nature*, 2016, 538: 222–225, arXiv: [1606.09051](#)
- 28 Esfandiar A, Radha B, Wang F C, et al. Size effect in ion transport through angstrom-scale slits. *Science*, 2017, 358: 511–513, arXiv: [1709.03928](#)
- 29 Zhao Y P. Modern Continuum Mechanics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2016 [赵亚溥. 近代连续介质力学. 北京: 科学出版社, 2016]
- 30 Zhao Y P. Nano and Mesoscopic Mechanics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014 [赵亚溥. 纳米与介观力学. 北京: 科学出版社, 2014]
- 31 Zhao Y P. Bridging length and time scales in moving contact line problems. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2016, 59: 114631
- 32 Xu Z P, Zheng Q S. Micro- and nano-mechanics in China: A brief review of recent progress and perspectives. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2018, 61: 074601
- 33 Gray C G, Gubbins K E, Joslin C G. Theory of Molecular Fluids: Volume 2: Applications. Oxford: Oxford University Press, 2011
- 34 Brovchenko I, Oleinikova A. Interfacial and Confined Water. Amsterdam: Elsevier, 2008
- 35 Fumagalli L, Esfandiar A, Fabregas R, et al. Anomalously low dielectric constant of confined water. *Science*, 2018, 360: 1339–1342
- 36 Ohtaki H, Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem Rev*, 1993, 93: 1157–1204
- 37 Frank H S, Wen W Y. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: A suggested picture of water structure. *Discuss Faraday Soc*, 1957, 24: 133–140
- 38 Keerthi A, Geim A K, Janardanan A, et al. Ballistic molecular transport through two-dimensional channels. *Nature*, 2018, 558: 420–424
- 39 Guo J, Li X Z, Peng J, et al. Atomic-scale investigation of nuclear quantum effects of surface water: Experiments and theory. *Prog Surf Sci*, 2017, 92: 203–239
- 40 Guo J, Meng X, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- 41 Peng J, Cao D, He Z, et al. The effect of hydration number on the interfacial transport of sodium ions. *Nature*, 2018, 557: 701–705
- 42 Yoshida H, Kaiser V, Rotenberg B, et al. Driplons as localized and superfast ripples of water confined between graphene sheets. *Nat Commun*, 2018, 9: 1496

- 43 Fenter P, Lee S S. Hydration layer structure at solid-water interfaces. *MRS Bull*, 2014, 39: 1056–1061
- 44 Fenter P, Sturchio N C. Mineral-water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scattering. *Prog Surf Sci*, 2004, 77: 171–258
- 45 Wang F C. Boundary slip and contact angle hysteresis in the nanoscale liquid-solid interfacial mechanics (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2012 [王奉超. 纳尺度固液界面力学中的边界滑移与接触角滞后. 博士学位论文. 北京: 中国科学院力学研究所, 2012]
- 46 Lum K, Chandler D, Weeks J D. Hydrophobicity at small and large length scales. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4570–4577
- 47 Joseph S, Aluru N R. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? *Nano Lett*, 2008, 8: 452–458
- 48 Rasaiah J C, Garde S, Hummer G. Water in nonpolar confinement: From nanotubes to proteins and beyond. *Annu Rev Phys Chem*, 2008, 59: 713–740
- 49 Berne B J, Weeks J D, Zhou R. Dewetting and hydrophobic interaction in physical and biological systems. *Annu Rev Phys Chem*, 2009, 60: 85–103
- 50 Cheng S, Robbins M O. Nanocapillary adhesion between parallel plates. *Langmuir*, 2016, 32: 7788–7795
- 51 Jiao S, Xu Z. Non-continuum intercalated water diffusion explains fast permeation through graphene oxide membranes. *ACS Nano*, 2017, 11: 11152–11161
- 52 Israelachvili J, Min Y, Akbulut M, et al. Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique. *Rep Prog Phys*, 2010, 73: 036601
- 53 Israelachvili J N, Pashley R M. Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. *Nature*, 1983, 306: 249–250
- 54 Kennedy D, Norman C. What don't we know? *Science*, 2005, 309: 75
- 55 Zhao W H, Wang L, Bai J, et al. Highly confined water: Two-dimensional ice, amorphous ice, and clathrate hydrates. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2505–2513
- 56 Vasu K S, Prestat E, Abraham J, et al. Van der Waals pressure and its effect on trapped interlayer molecules. *Nat Commun*, 2016, 7: 12168, arXiv: 1605.07106
- 57 Sun C Q, Sun Y. The Attribute of Water: Single Notion, Multiple Myths. Berlin: Springer, 2016
- 58 Qiu H, Zeng X C, Guo W. Water in inhomogeneous nanoconfinement: Coexistence of multilayered liquid and transition to ice nanoribbons. *ACS Nano*, 2015, 9: 9877–9884
- 59 Chen J, Schusteritsch G, Pickard C J, et al. Two dimensional ice from first principles: Structures and phase transitions. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 025501, arXiv: 1508.03743
- 60 Corsetti F, Zubeltzu J, Artacho E. Enhanced configurational entropy in high-density nanoconfined bilayer ice. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 085901, arXiv: 1506.04668
- 61 Roman T, Groß A. Polymorphism of water in two dimensions. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 13649–13655
- 62 Satarifard V, Mousaei M, Hadadi F, et al. Reversible structural transition in nanoconfined ice. *Phys Rev B*, 2017, 95: 064105
- 63 Raju M, van Duin A, Ihme M. Phase transitions of ordered ice in graphene nanocapillaries and carbon nanotubes. *Sci Rep*, 2018, 8: 3851
- 64 Zhu X, Yuan Q, Zhao Y P. Phase transitions of a water overlayer on charged graphene: From electromelting to electrofreezing. *Nanoscale*, 2014, 6: 5432–5437
- 65 Qiu H, Guo W. Electromelting of confined monolayer ice. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 195701, arXiv: 1304.5879
- 66 Wang F C, Sun C Q, Wu H A. Superfluidity of the confined water (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 1111–1114 [王奉超, 孙长庆, 吴恒安. 受限水的超流特性. 科学通报, 2017, 62: 1111–1114]
- 67 Zhu Y B, Wang F C, Bai J, et al. Compression limit of two-dimensional water constrained in graphene nanocapillaries. *ACS Nano*, 2015, 9: 12197–12204
- 68 Zhu Y B, Wang F C, Bai J, et al. Formation of trilayer ices in graphene nanocapillaries under high lateral pressure. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 8109–8115
- 69 Zhu Y B, Wang F C, Bai J, et al. AB-stacked square-like bilayer ice in graphene nanocapillaries. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 22039–22046
- 70 Zhu Y B, Wang F C, Wu H A. Buckling failure of square ice-nanotube arrays constrained in graphene nanocapillaries. *J Chem Phys*, 2016, 145: 054704
- 71 Zhu W, Zhu Y B, Wang L, et al. Water confined in nanocapillaries: Two-dimensional bilayer squarelike ice and associated solid-liquid-solid transition. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 6704–6712

- 72 Zhu Y B. Phase transitions of two-dimensional water confined in graphene nanocapillaries (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017 [朱银波. 石墨烯纳米通道内二维受限水的相态与相变. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2017]
- 73 Zhu Y B, Wang F C, Wu H A. Structural and dynamic characteristics in monolayer square ice. *J Chem Phys*, 2017, 147: 044706
- 74 Strauss I, Chan H, Král P. Ultralong polarization chains induced by ions solvated in confined water monolayers. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1170–1173
- 75 Zhu Y B, Wang F C, Wu H A. Superheating of monolayer ice in graphene nanocapillaries. *J Chem Phys*, 2017, 146: 134703
- 76 Chen J, Zen A, Brandenburg J G, et al. Evidence for stable square ice from quantum Monte Carlo. *Phys Rev B*, 2016, 94: 220102, arXiv: [1611.06718](https://arxiv.org/abs/1611.06718)
- 77 Chen J, Schusteritsch G, Pickard C J, et al. Double-layer ice from first principles. *Phys Rev B*, 2017, 95: 094121, arXiv: [1703.03670](https://arxiv.org/abs/1703.03670)
- 78 Bai J, Zeng X C. Polymorphism and polyamorphism in bilayer water confined to slit nanopore under high pressure. *Proc Natl Acad Sci*, 2012, 109: 21240–21245
- 79 Zhu W, Zhao W H, Wang L, et al. Two-dimensional interlocked pentagonal bilayer ice: How do water molecules form a hydrogen bonding network? *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 14216–14221
- 80 Corsetti F, Matthews P, Artacho E. Structural and configurational properties of nanoconfined monolayer ice from first principles. *Sci Rep*, 2016, 6: 18651, arXiv: [1502.03750](https://arxiv.org/abs/1502.03750)
- 81 Neek-Amal M, Peeters F M, Grigorieva I V, et al. Commensurability effects in viscosity of nanoconfined water. *ACS Nano*, 2016, 10: 3685–3692
- 82 Mario M S F, Neek-Amal M, Peeters F M. AA-stacked bilayer square ice between graphene layers. *Phys Rev B*, 2015, 92: 245428
- 83 Fernández M S, Peeters F M, Neek-Amal M. Electric-field-induced structural changes in water confined between two graphene layers. *Phys Rev B*, 2016, 94: 045436
- 84 Zubeltzu J, Corsetti F, Fernández-Serra M V, et al. Continuous melting through a hexatic phase in confined bilayer water. *Phys Rev E*, 2016, 93: 062137, arXiv: [1510.03746](https://arxiv.org/abs/1510.03746)
- 85 Zubeltzu J, Artacho E. Simulations of water nano-confined between corrugated planes. *J Chem Phys*, 2017, 147: 194509, arXiv: [1705.05270](https://arxiv.org/abs/1705.05270)
- 86 Jiao S, Duan C, Xu Z. Structures and thermodynamics of water encapsulated by graphene. *Sci Rep*, 2017, 7: 2646
- 87 Kwac K, Kim I, Pascal T A, et al. Multilayer two-dimensional water structure confined in MoS₂. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 16021–16028
- 88 Doyle D A, Morais Cabral J, Pfuetzner R A, et al. The structure of the potassium channel: molecular basis of K⁺ conduction and selectivity. *Science*, 1998, 280: 69–77
- 89 Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano Lett*, 2012, 12: 3602–3608
- 90 Siria A, Bocquet M L, Bocquet L. New avenues for the large-scale harvesting of blue energy. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0091
- 91 Yuan Q, Zhao Y P. Hydroelectric voltage generation based on water-filled single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6374–6376
- 92 Yin J, Li X, Yu J, et al. Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 378–383
- 93 Yin J, Zhang Z, Li X, et al. Waving potential in graphene. *Nat Commun*, 2014, 5: 3582
- 94 Zhu X, Zhao Y P. Atomic mechanisms and equation of state of methane adsorption in carbon nanopores. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 17737–17744
- 95 Chen J, Wang F C, Liu H, et al. Molecular mechanism of adsorption/desorption hysteresis: dynamics of shale gas in nanopores. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 014611
- 96 Chen J, Yu H, Fan J, et al. Channel-width dependent pressure-driven flow characteristics of shale gas in nanopores. *AIP Adv*, 2017, 7: 045217
- 97 Yu H, Chen J, Zhu Y B, et al. Multiscale transport mechanism of shale gas in micro/nano-pores. *Int J Heat Mass Transfer*, 2017, 111: 1172–1180
- 98 Yu H, Fan J C, Chen J, et al. Pressure-dependent transport characteristic of methane gas in slit nanopores. *Int J Heat Mass Transfer*, 2018, 123: 657–667
- 99 Lin K, Yuan Q, Zhao Y P, et al. Which is the most efficient candidate for the recovery of confined methane: Water, carbon dioxide or nitrogen? *Extreme Mech Lett*, 2016, 9: 127–138
- 100 Park H B, Kamcev J, Robeson L M, et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science*, 2017, 356: eaab0530

- 101 Qin X, Yuan Q, Zhao Y, et al. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2011, 11: 2173–2177
- 102 Wang L Y, Wu H A, Wang F C. Design of nano screw pump for water transport and its mechanisms. *Sci Rep*, 2017, 7: 41717
- 103 Wang L Y, Wu H A, Wang F C. Water desalination using nano screw pumps with a considerable processing rate. *RSC Adv*, 2017, 7: 20360–20368
- 104 Ma M, Grey F, Shen L, et al. Water transport inside carbon nanotubes mediated by phonon-induced oscillating friction. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 692–695
- 105 Falk K, Sedlmeier F, Joly L, et al. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: Superlubricity versus curvature dependent friction. *Nano Lett*, 2010, 10: 4067–4073
- 106 Li H, Zeng X C. Wetting and interfacial properties of water nanodroplets in contact with graphene and monolayer boron-nitride sheets. *ACS Nano*, 2012, 6: 2401–2409
- 107 Tocci G, Joly L, Michaelides A. Friction of water on graphene and hexagonal boron nitride from *ab initio* methods: Very different slippage despite very similar interface structures. *Nano Lett*, 2014, 14: 6872–6877, arXiv: 1503.05249
- 108 Wang F C, Zhao Y P. Slip boundary conditions based on molecular kinetic theory: The critical shear stress and the energy dissipation at the liquid–solid interface. *Soft Matter*, 2011, 7: 8628–8634
- 109 Bocquet L, Barrat J L. Flow boundary conditions from nano- to micro-scales. *Soft Matter*, 2007, 3: 685–693
- 110 Wang L Y, Wang F C, Yang F Q, et al. Molecular kinetic theory of boundary slip on textured surfaces by molecular dynamics simulations. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 2152–2160
- 111 Kannam S K, Todd B D, Hansen J S, et al. Slip length of water on graphene: Limitations of non-equilibrium molecular dynamics simulations. *J Chem Phys*, 2012, 136: 024705
- 112 Michaelides A. Slippery when narrow. *Nature*, 2016, 537: 171–172
- 113 Wei N, Peng X, Xu Z. Breakdown of fast water transport in graphene oxides. *Phys Rev E*, 2014, 89: 012113, arXiv: 1308.5367
- 114 Wei N, Peng X, Xu Z. Understanding water permeation in graphene oxide membranes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 5877–5883
- 115 Joly L, Tocci G, Merabia S, et al. Strong coupling between nanofluidic transport and interfacial chemistry: How defect reactivity controls liquid–solid friction through hydrogen bonding. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 1381–1386
- 116 Chong J Y, Wang B, Li K. Water transport through graphene oxide membranes: The roles of driving forces. *Chem Commun*, 2018, 54: 2554–2557
- 117 Zambrano H A, Walther J H, Koumoutsakos P, et al. Thermophoretic motion of water nanodroplets confined inside carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2008, 9: 66–71
- 118 Zhao K, Wu H. Fast water thermo-pumping flow across nanotube membranes for desalination. *Nano Lett*, 2015, 15: 3664–3668
- 119 Wang L, Wu H, Wang F. Efficient transport of droplet sandwiched between saw-tooth plates. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 462: 280–287
- 120 Bitrián V, Principe J. Driving mechanisms and streamwise homogeneity in molecular dynamics simulations of nanochannel flows. *Phys Rev Fluids*, 2018, 3: 014202, arXiv: 1705.09544
- 121 Li J, Liao D, Yip S. Coupling continuum to molecular-dynamics simulation: Reflecting particle method and the field estimator. *Phys Rev E*, 1998, 57: 7259–7267
- 122 Thomas J A, McGaughey A J H. Water flow in carbon nanotubes: Transition to subcontinuum transport. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 184502
- 123 Qiu H, Xue M, Shen C, et al. Anomalous cation diffusion in salt-doped confined bilayer ice. *Nanoscale*, 2018, 10: 8962–8968
- 124 Zangi R, Engberts J B F N. Physisorption of hydroxide ions from aqueous solution to a hydrophobic surface. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2272–2276

Structure and transport of confined liquid in nanochannels

WANG FengChao, ZHU YinBo & WU HengAn*

*CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, CAS Center for Excellence in Complex System Mechanics,
Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China*

In recent years, the mass transport through nanochannels has received widespread attention from the academic and engineering communities, as well as industry, not only due to its cutting-edge significance in physical mechanics of surfaces and interfaces, but also because of its crucial application prospects in the fields of energy, environment, and health. At the nanometer scale, the interface effect and intermolecular interactions are prominent. The free movement of liquid molecules is confined, and its structure also exhibits layering, ordering, and other characteristics. Due to this fact, the transport of confined liquid yields distinguishable results from those at the macroscale. Both the governing equations and boundary conditions for nanoflow are worth further investigation. The understanding on the structure and transport of confined liquid also plays an important role in the applications of microfluidic and nanofluidic technologies. As the length scale of nanodevices decreases continuously, the surface and interface effects become significant. The structure and dynamic behaviours of confined liquid are dramatically different from that of the bulk phase. At the nanoscale, several physical mechanisms are intercoupling; various intermolecular and surface forces compete with each other. There are many characteristic length scales which fall in the range from a few angstroms to several nanometers. This review article focuses on the structure and transport of confined liquids, and systematically reviews the recent research progress in this field. Starting from the ordered structures of the confined water, we discussed not only the layered structure perpendicular to the confining walls, but also various two dimensional ice phases parallel to the walls. Emphasis was placed on the hot topics of water transport and ion sieving through various kinds of nanochannels, especially for capillaries existing in graphene oxide membranes and nanocapillaries fabricated by van der Waals assembly using two-dimensional materials. The source of the complexity of the ordered structure and transport process of confined liquids was analyzed. We also discussed that slip boundary conditions and driving forces in modeling such process require extra attention and in-depth investigations. It was revealed that the mechanism of liquid flow through nanochannels is dominated by intermolecular forces. Although there are still many unknown questions to be further explored, we tried to point out the possible directions of the organic combination of theory, simulation and experimental research, as well as the interdisciplinary integration.

confined liquid, surface/interface effect, nanochannels, mass transport

PACS: 47.61.-k, 61.20.-p, 62.10.+s, 68.08.-p, 68.08.De

doi: [10.1360/SSPMA2018-00161](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00161)