仿生制备多级化纳米通道及其离子电流行为研究

张倩, 翟锦*

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

*通讯作者, E-mail: zhajin@buaa.edu.cn

收稿日期: 2017-11-06; 接受日期: 2017-01-09; 网络版发表日期: 2018-04-27

国家重点基础研究发展规划(编号: 2017YFA0206902, 2017YFA0206900)和国家自然科学基金(编号: 21641006)资助项目

摘要 自然界中的多级化离子通道在生命活动中发挥着至关重要的作用。生物体内的多级化离子通道包括两种类型: 胞间连接通道和多级复合离子通道。研究人员以生物体内的多级化离子通道结构为模型, 在仿生制备多级化纳米通道方面做了大量的研究工作。本文综述了人工多级化纳米通道的离子电流行为及其在能量转换中的应用, 并展望了仿生制备的多级化纳米通道在未来的应用前景。

关键词 多级化, 离子通道, 仿生, 离子电流行为, 能量转换

1 引言

在自然界中, 生物离子通道在生命活动中发挥着至关重要的作用^[1-4]。生物体内存在的离子通道并不都是单一的通道, 也包括多级化离子通道。多级化离子通道是由多个纳米通道集合而成, 这就好比二极管和三极管在微电子集成电路中的作用, 构成了系统生物学回路的关键控制节点。生物体内的多级化离子通道包含多级复合离子通道和胞间连接通道。生物体细胞内由多个离子通道复合而成的多级复合离子通道, 不仅能够传递信号同时还能够将弱信号放大; 而由多个纳米通道集合还形成了胞间连接通道, 提供胞间直接的信息传递途径。

与单个纳米通道相比, 生物体内多级化离子通道克服了单一材料的不足, 并且可能具备与两种原始纳米通道材料的固有特性不同的新功能。多级化纳米通

道的研究可能为浓差电池、燃料电池和过滤系统(如蛋白质或病毒的选择性分离)等能量转换系统、生物传感器、药物递送和海水淡化等领域提供新的发展机会。但是, 多级化纳米通道仍然存在一定的问题, 如制备过程复杂。高岭石膜的重建需要通过两步蒸发和真空过滤工艺^[5]。Sui等^[6]通过紫外光照移除嵌段共聚物中的一个片段, 然后再通过自组装技术将嵌段共聚物填充到纳米孔道内制备多级化纳米通道。

研究者们通过向自然界中的多级化离子通道结构学习, 将多个相同或不同化学成分的纳米通道组合在一起制备多级化纳米通道, 并通过改变纳米通道的结构或电荷分布, 可有效调控多级化纳米通道的离子整流特性。离子整流是指在纳米通道两端施加大小相同、方向相反的偏压时, 电流的绝对值不相等, 类似于半导体二极管的单向导通特性。本文将介绍人工多级化纳米通道的离子电流行为及其在能量转换体系中

引用格式: Zhang Q, Zhai J. Construction of biomimetic multi-story nanochannel systems and their ionic current behaviors. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 459–476, doi: 10.1360/N032017-00184

的应用,并展望其在未来的应用前景。

2 生命中的多级化纳米通道

生物体中的多级化纳米通道是实现细胞间通讯的关键途径。电鳗鱼的发电细胞膜上的许多纳米尺寸的 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 通道集成多级化纳米通道,产生较高的电压^[7-9],使得电鳗鱼能够通过放电对抗捕猎者和抓捕猎物(图1)。电鳗鱼受到外界刺激时,乙酰胆碱配体释放到受体和相邻细胞突触组成的结点,乙酰胆碱和其受体结合,细胞膜对 Na^+ 和 K^+ 通透,因此使得细胞膜打开以及细胞膜去极化,致使电压调控的 Na^+ 通道打开。 Na^+ 流入细胞内,膜电压也随之增大,致使剩余的 Na^+ 通道打开,从而产生了动作电位^[10,11]。在此阶段 K^+ 通道闭合,进一步加速膜电压的升高。在这个过程中发电细胞膜上的多个通道组合成多级化纳米通道并且单个通道被同时激发,实现了细胞内信号的传递和微弱信号的放大。

高等动物体内存在的胞间连接通道,使得细胞之间实现直接的信息交流(图2)。在胚胎形成过程中,卵母细胞通过胞间连接通道在细胞间进行直接的信息传递。胞间连接通道是由多个通道蛋白拼接而成。一个完整的胞间连接通道横跨两个相邻细胞的膜,并由这两个细胞各提供1/2通道蛋白组合而成^[12,13]。基于这两个半通道的协同作用,间隙连接通道阻止较大的核酸分子和蛋白质的迁移,而允许较小的信息物质分子和离子在细胞间运输。以生物体内的多级化纳米通道结构为模型,人们已经仿生制备出了具有更多功能的多级化纳米通道^[14,15]。

3 仿生多级化纳米通道的制备

3.1 仿生多级化纳米通道的材料选择

人工多级化纳米通道可由有机材料、无机材料或有机无机材料复合制备得到。有机纳米材料^[16]包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚酰亚胺(PI)及嵌段共聚物(BCP)等;无机纳米材料^[17]包括二氧化硅、二氧化钛、介孔分子筛和介孔碳等。

3.2 仿生多级化纳米通道的制备方法

研究者们将自然界中的多级化纳米通道结构作为

图1 电鳗鱼发电细胞中的多级复合离子通道结构^[7] (网络版彩图)

Figure 1 The multiplex ion channels in electric eel cells ^[7] (color online).

模型,使用阳极氧化法、溶胶-凝胶旋涂法、水滴模板法、自组装等方法来制备多级化纳米通道。

阳极氧化法是以铝、钛等金属为阳极置于电解质溶液中,利用电解作用,使其表面形成氧化薄膜。Li等^[18]通过简单的两步阳极氧化法制备了具有多级结构的氧化铝纳米通道。Chen等^[19]通过阳极氧化法制备了具有“纳通道-离子通道”的两级结构的带有障碍层的阳极氧化铝。

溶胶-凝胶旋涂法是将纳米材料均匀分散在溶胶中,陈化后,旋涂在作为基底的纳米通道表面^[20]。它是一种常见的制备多级化纳米通道的技术。Wang等^[21]将装载有螺吡喃分子的硫化铜(Cu_2S)微米颗粒旋涂到多孔阳极氧化铝薄膜上制备了光控异质多级化纳米通道。

水滴模板法是利用凝结并自组织有序排列的水滴

图 2 卵母细胞中的胞间连接通道结构^[14] (网络版彩图)

Figure 2 The gap junction channel in oocyte ^[14] (color online).

作为模板, 构建蜂窝状多孔薄膜的方法^[22-24]. 该方法操作简便可控、快速、成本低廉, 其中作为模板的水滴可以自然蒸发而除去, 且孔洞的尺寸可以通过改变相关的实验参数进行调控, 因而被广泛应用于多级化纳米通道的制备. Han等^[25]采用水滴模板法制备了具有蜂窝结构的聚酰亚胺膜/无机氧化铝膜的多级化纳米通道.

自组装法是指利用静电相互作用、分子间作用力等将纳米粒子连接在一起制备多级化纳米通道^[26-28]. Gao等^[29]利用自组装技术制备了介孔碳/氧化铝多级化纳米通道.

4 仿生多级化纳米通道的离子输运性能

4.1 仿生多级化纳米通道的离子整流性

受生物体内胞间连接通道结构的启发, 科学家们制备了一系列多级化纳米通道. 由于结构或电荷分布不对称, 多级化纳米通道表现出离子整流性^[30]. 离子整流^[18]是指在纳米通道两端施加大小相同、方向相反的偏压时, 电流的绝对值不相等, 是一种偏离线性 $I-V$ 曲线的非欧姆行为, 类似于半导体二极管的单向导通特性^[31-33]. 通过改变通道结构或在孔道内表面修饰具有特殊功能的分子可以调控多级化纳米通道的离子输运性质.

美国的Cheng等^[34]将具有不同等电点的带正电荷的氧化铝纳米通道和带负电荷的二氧化硅纳米通道组合在一起, 制备了具有水平结构的多级化纳米通道(图3(a)). 由于 Al_2O_3 与 SiO_2 的等电点不同^[35], 多级化纳米通道的表面电荷分布不均匀, 致使类似二极管p-n结的形成. 他们利用高精度的光刻技术制备了具有突跃结构的“p-n结”. 基于p-n结的存在, 这种突跃结构能够更有效地调控通道内的离子耗散和累积, 从而使通道显示出很高的整流性, 整流比高达321 (图3(b)).

细菌外膜蛋白F (OmpF)是一种多功能离子通道, 具有离子选择性、门控性、整流性. 如图4所示, 受OmpF功能的启发, Zhang等^[36]通过组合不对称多孔嵌段共聚物膜, polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS_{48000} -*b*- P4VP_{20300})和多孔阳极氧化铝膜(PAA)制备了多级化纳米通道. 氧化铝纳米通道不仅作为基底材料, 还与嵌段共聚物膜(BCP)结合形成异质结. 通过对称或不对称的pH刺激调节多级通道的电荷分布和润湿状态. 单独的BCP膜或PAA膜的整流比分别为2.3或1.9. 然而多级化通道具有较高的离子整流, 整流比为489. Zhang等^[37]制备的BCP/PET多级化纳米通道具有不对称化学成分、几何形状和表面电荷极性, 表现出突出的离子整流性, 整流比高达1075.

利用水滴模板法制备多孔薄膜, 可以通过调节有关实验参数来控制孔洞的大小, 待水滴自然蒸发后,

图 3 (a) 二氧化硅(SiO_2)/氧化铝(Al_2O_3)多级化纳米通道示意图。(b) 在不同浓度下, 1 V (蓝色方块)的正向电导、-1 V (红色圆圈)的反向电导和整流因子(阴影条)的对数图。蓝色和红色实线是通过PNP方程计算的理论电导^[34] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematic of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ heterogeneous nanochannel. (b) Log-log plot of the experimental forward conductances at 1 V (blue squares), reverse conductances at -1 V (red circles), and the rectifying factors (shaded bars) at different bath concentrations. The rectifying factor is defined by I_F/I_R under the bias of 1 or -1 V at different bath concentrations. The solid blue and red curves are the theoretical conductances calculated by 2D PNP equations, having very close results acquired from Eq. (1) or the simplified Eqs. (3–5) under certain conditions in Ref. [34] (color online).

图 4 (a) 嵌段共聚物(BCP)/阳极氧化铝(PAA)多级化纳米通道示意图;(b) pH 11.0 (PAA侧)/3.0 (BCP侧), 不对称pH刺激条件下的多级化纳米通道的 $I-V$ 曲线;(c) 单纳米通道和多级化纳米通道的整流比^[36] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic of BCP/PAA heterogeneous nanochannel. (b) $I-V$ curve of the heterogeneous membrane recorded in 10×10^{-3} M KCl solutions integrated with asymmetric pH stimuli of 11.0 (PAA side)/3.0 (BCP side) stimuli. (c) Histogram of the rectification ratio calculated from the $I-V$ curves recorded in the same conditions. The separate BCP and PAA membranes were used for comparison [36] (color online).

形成有序蜂窝状多孔薄膜。如图5所示, Han等^[25]采用水滴模板法结合有机多孔聚酰亚胺膜(PI)和无机氧化铝膜(AAO)制备多级化纳米通道。当pH小于AAO的等

电点(约为8)时, AAO表面带正电; pH大于等电点时, AAO表面带负电^[38,39]。PI表面始终不带电。尽管在不同pH下通道内壁的电荷极性发生反转, 但多级化纳米通

图 5 (a) 聚酰亚胺(PI)/阳极氧化铝(AAO)多级化纳米通道示意图; (b) 不同pH条件下, AAO孔径尺寸分别为27、60和95 nm时的多级化纳米通道的整流比; (c) 在pH 3.8、(d) pH 6.7和(e) pH 10.3时离子通道内壁的电荷分布^[25] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic of PI/AAO heterogeneous nanochannel. (b) Ion rectification ratio of PI/AAO composite ion channels as a function of the AAO pore size. Each result was measured five times at different pH, while the electrolyte is a 0.1 mol/L KCl solution. (c–e) Schematic representation of how the composite PI/AAO films act as pH responsive ionic rectifiers due to their asymmetric structure and charge distribution on the walls of the ion channels. The charge distribution of the inner walls of the ion channels at three different pH: (c) pH 3.8, (d) pH 6.7, and (e) pH 10.3 [25] (color online).

道显示出相同的整流方向。多级化通道分为两个不对称润湿性部分: 疏水性的PI层和亲水性的AAO层。不对称润湿性导致电解质溶液优先从疏水侧流向亲水侧。在pH为3.8和6.3时, 多级化通道具有阴离子选择性, 阴离子优先从AAO侧流向PI侧, 这与PI和AAO的润湿性差异引起的离子优先传导方向相反。阴离子离开PI区不能从AAO一侧补充, 阳离子运输也因AAO通道内正电荷的排斥而减弱, 在中性PI膜部分将形成低离子浓度的“耗尽区”, 因此这种情况下离子电流和整流相对较小。在pH 10.3时, 多级化纳米通道具有阳离子选择性, 阳离子优先从PI侧流向AAO侧, 这与PI和AAO的润湿性差异引起的离子优先传导方向一致。多级化纳米通道的离子整流性和pH响应性是由不对称表面电荷分布与多级化纳米通道不对称润湿性的协同作用引起的。因此, pH 10.3时对离子输运有促进作用, 离子电流和整流显著增加。该多级化纳米通道具有方向性离子整流特征, 可用于定向药物输送、生物传感器和

复杂pH条件下的分子过滤等众多领域。

介孔材料具有巨大的表面积和高度有序的三维孔道结构, 孔径尺寸均一且可被调控, 化学性质稳定。Zhang等^[40]采用水滴模板法, 结合PI和介孔分子筛(MCM-41)制备了具有不对称结构的多级化纳米通道(图6(a))。分子筛具有尺寸效应, 溶液中只有部分离子通过。由于表面硅羟基($-\text{SiOH}$)的电离, 分子筛孔道表面带负电荷且多级化纳米通道具有阳离子选择性。在负偏压时, 即电压从分子筛到聚酰亚胺膜, 离子电流较大; 在正偏压时, 即电压从聚酰亚胺到分子筛, 离子电流较小。图6(b)显示, 随着KCl溶液浓度的增大, 通道的离子电流显著增大, 且都具有整流性。非对称的表面电荷和结构的协同作用使得多级化纳米通道表现出离子整流特性。图6(b)的插图表明, 在100 mmol/L KCl电解液下, 非对称多级化纳米通道具有离子整流性且呈现出较高的离子电流, 对称多级化纳米通道不具有离子整流性。

图6 (a) 聚酰亚胺(PI)/介孔分子筛(MCM-41)多级化纳米通道示意图; (b) 在不同浓度KCl电解质条件下多级化纳米通道的离子电流及在100 mmol/L KCl电解质下, 两种纳米通道的离子电流(插图)^[40] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic of zeolite-polymer heterogeneous nanochannel. (b) I - V characteristics recorded under symmetric electrolyte conditions at 100, 10, 1, 0.1 mmol/L KCl, and MilliQ water (18.2 MΩ). I - V curves of the two kinds of nanochannel membranes record under symmetric electrolyte conditions at 100 mmol/L KCl (inset) ^[40] (color online).

琼脂水凝胶在自然界中广泛存在, 并且可以在细胞壁中形成支撑结构^[41,42]. 带负电荷且超亲水的天然琼脂凝胶具有优异的保水性和三维多孔网络结构^[43-45]. Wang等^[46]将亲水的单锥形PET纳米通道与超

亲水的琼脂水凝胶层结合形成了多级纳米流体系统(图7(a)). 他们展示了具有非均匀润湿性和不对称表面电荷分布的新型多级纳米流体装置及其离子输运性能. 琼脂水凝胶层可以从纳米通道中去除且保持其原

图7 (a) 琼脂水凝胶/单锥形PET纳米通道的多级化纳米通道示意图; (b) 在PET纳米通道上涂覆琼脂水凝胶前和将其涂覆在纳米通道的小孔端一侧后的 I - V 曲线; (c) 在PET纳米通道上涂覆琼脂水凝胶前和将其涂覆在单锥形纳米通道的大孔端一侧后的 I - V 曲线; (d) 在PET纳米通道上涂覆琼脂水凝胶前和将其涂覆在纳米通道的两侧后的 I - V 曲线; (e) 琼脂水凝胶涂覆前和将其涂覆在纳米通道的小孔端一侧、大孔端一侧或两侧之后的整流比^[46] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic of the single conical nanochannel composited with thin agar hydrogel layers. (b-e) I - V curves of a single nanochannel (sample 1) before and after coating with 100 μ m agar hydrogel layers: (b) original and tip coating; (c) after de-coating of tip side and base coating; (d) after de-coating of base side and dual coating; (e) ion current rectification ratios of the original (black column), tip-coated (red column), base-coated (blue column) and dual-coated (olive column) nanochannel ^[46] (color online).

始结构. 通过选择性地将琼脂水凝胶涂覆在PET纳米通道的小孔端一侧, 大孔端一侧或两侧, 其不对称离子迁移分别进一步增强、弱化、甚至改变为对称离子迁移(图7(b~e)). 这种多级化纳米通道系统为开发更多的智能凝胶-纳米通道提供新思路.

在电鳗鱼发电细胞中, 大量纳米尺寸的 Na^+ 和 K^+ 通道组合在一起构成多级复合离子通道. 如图8所示, 受多级复合离子通道结构的启发, Zeng等^[47]将两个锥形PET单纳米通道以并联模式组合成多级化纳米通道. 他们将并联模式分为两种: (1) 一个纳米通道的小孔端与另外一个纳米通道的小孔端在同一侧(PSD模式); (2) 一个纳米通道的小孔端与另外一个纳米通道的大孔端在同一侧(POD模式). 在PSD模式下, 纳米器件整流比高于1, 表明不对称的离子运输. 当双通道系统转变为POD模式时, 整流比降低到1, 显示双通道内对称的离子运输. 他们通过改变多级离子通道的组合模式, 实现了对多级化纳米通道离子整流性质的调控.

不对称形状以及表面电荷对纳米流体二极管的性

质有重大影响. Kong等^[33]制备了双支链、三支链和四支链氧化铝纳米阵列的纳米流体二极管(图9). 分支纳米通道是由茎和几个连接的分支段组成的不对称多级化纳米通道. 通过调节几何结构、电解质溶液的pH和浓度, 可有效地调控整流效应. 从可控和连续变化的非线性 I - V 曲线可以观察到分支氧化铝纳米通道的离子整流. 从双支链到四支链的氧化铝纳米通道, 负电压下多级化纳米通道的电流显著增加, 而在正电压下多级化纳米通道的电流依次降低. 分支氧化铝纳米通道的整流性能主要取决于不对称的分支结构和内壁上的表面电荷分布的协同效应. 此外, 分支氧化铝纳米通道在稀溶液中表现出良好的整流特性. 因此, 具有分支结构的氧化铝纳米通道可以用于检测低浓度的离子或带电分子, 并在构建逻辑电路和放大电路方面有广阔的前景. Li等^[18]通过两步阳极氧化法也制备了具有分支结构的多级化氧化铝纳米通道. 通过改变溶液的pH和第二阳极氧化电压即分支数, 可以有效调控多级化纳米通道的整流比.

图8 (a) PET/PET的多级化纳米通道示意图; (b) 不同工作模式下, 单纳米通道和多级纳米通道的整流比; (c, d) 单个纳米通道的离子运输; (e) 在PSD模式下, 纳米流体装置的离子传输; (f) 在POD模式下, 纳米流体装置的离子传输^[47] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic diagrams of the bi-channel under the parallel mode. (b) Rectification of the charged two nanochannels and bi-channel nanofluidic device in PSD and POD mode. (c, d) The independent ionic transport of single nanochannels. (e, f) The ionic transport of the nanofluidic device is different in four working modes: (e) the PSD and (f) POD mode ^[47] (color online).

图9 (a) 具有不同分支结构的氧化铝纳米通道的示意图。(b) 在pH 9.3的0.1 mmol/L KCl下, 不同分支结构的氧化铝纳米通道的 $I-V$ 曲线。插图显示当通道内壁带负电荷时, 以四分支氧化铝纳米通道为模型的示意图。二极管的“导通”状态的电流方向是从分支到茎侧。(c) 在不同pH的0.1 mmol/L KCl下, 四分支氧化铝纳米通道膜的 $I-V$ 曲线。通过调节pH来调控整流效果。pH为5~7时, 二极管的“导通”状态的电流方向是从茎到分支侧。插图显示阴离子选择性运输的原理图^[33] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Schematic diagrams and equivalent circuit components of the asprepared alumina single nanochannel, bi-branched alumina nanochannel, tri-branched alumina nanochannel, and tetra-branched alumina nanochannel. (b) $I-V$ curves of as-prepared alumina nanochannel membranes. Schematic representation of how the nanofluidic diode operates with tetra-branched alumina nanochannels as the model when the inner wall of channels was negatively charged (inset). (c) $I-V$ curves of tetra-branched alumina nanochannels recorded at pH~5 (■), ~5.6 (▲), ~7 (●), ~8.5 (◆), and ~9.3 (▼) in 0.1 mmol/L KCl. The current rectification effect is converted by regulating the value of electrolyte pH. When the branched nanochannel was positively charged at pH from 5 to 7, the current direction of the diode in “on” state is from the stem to the branch side. At the same time, the inset shows the schematic of anion selective transport ^[33] (color online).

4.2 仿生多级化纳米通道的响应性

近年来, 越来越多的研究组以胞间连接通道结构为灵感来源, 构建具有智能响应的多级化纳米通道。通过将特定的外场响应分子固定在纳米通道内表面来实现通道对电压^[48,49]、pH^[50-54]、光^[55-61]、离子^[62-65]和温度^[66-69]等外界刺激的响应性, 从而调控多级化纳米通道内的离子运输。

结合二氧化钛(TiO_2)和氧化铝(Al_2O_3)这两种无机材料, Zhang等^[70]将一层孔径很小的 TiO_2 多孔薄膜涂覆在氧化铝多孔膜上, 制备了具有不对称结构的多级化纳米通道(图10(a))。采用化学气相沉积法将疏水性的十八烷基三甲氧基硅烷(OTS)分子固定在多级孔道表

面和内部。图10(b, c)中OTS修饰前后的 $I-V$ 曲线表明, 修饰OTS后随时间增长电流不断增大且表现出整流性。这是由于疏水性的OTS很难浸润, 导致纳米通道呈现关闭状态, 电流接近于零; 紫外光照后, TiO_2 的光催化作用使OTS分解, 通道不断打开, 电流不断增大。

在 TiO_2 光催化作用下, 孔道电荷分布的不对称性随紫外光照时间的延长不断减弱。图10(d)显示了其作用机理。多级化纳米通道中的 TiO_2 膜与 Al_2O_3 膜被简化成两个电阻, 电流大小取决于这两个电阻。紫外光照前 TiO_2 层处于闭合状态, 电阻最大; 紫外光照后OTS被光催化降解使得 TiO_2 层开始带负电荷, 通道开始打开; 随着光照时间延长 TiO_2 层表面电荷密度增大, TiO_2 层电阻不断减小, 直至60 min后到达稳态, TiO_2 多孔层完全

图 10 (a) TiO₂/Al₂O₃多级化纳米通道示意图. (b) OTS修饰前不同光照时间的 I - V 曲线. (c) OTS修饰后不同光照时间的 I - V 曲线. (d) 上: 3种不同紫外光照射持续时间下的电荷分布示意图; 下: 对应的等效电路图^[70] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic diagrams of TiO₂/Al₂O₃ heterogeneous nanochannels. (b, c) I - V properties of TiO₂/Al₂O₃ heterogeneous nanochannels (b) before and (c) after OTS modification when UV irradiation on TiO₂ side for different time. (d) Upper part: schematic illustration of charge distribution in TiO₂ porous layer of OTS-modified TiO₂/Al₂O₃ heterogeneous nanochannels after UV irradiation on TiO₂ side for different time; lower part: corresponding drawing of the equivalent circuit of heterogeneous nanochannels (R_T : resistance of TiO₂ layer; R_A : resistance of Al₂O₃ layer) [70] (color online).

变为亲水, 相当于只有疏水的Al₂O₃层电阻存在阻碍离子在通道中的运输. 通过控制紫外光照时间调节TiO₂层负电荷的非对称分布, 对多级化纳米通道的离子整流特性进行调控, 并实现了门控性能.

螺吡喃分子(Spiro)是光响应分子开关之一. 通过紫外光/可见光的照射, Spiro分子以开环/闭环的方式实现可逆的异构化^[71-74]. 基于Spiro分子的光响应性能, Wang等^[21]将装载有Spiro分子的硫化铜(Cu_xS)微米颗粒旋涂到多孔阳极氧化铝(AAO)薄膜上, 制备了AAO-Cu_xS/Spiro光控异质纳米通道(图11(a)). 他们采用胶体热注入法制备了形似生菜的Cu_xS微米颗粒, 并将其作为载体来装载Spiro分子. 与单纯的AAO薄膜相比,

AAO-Cu_xS多级化纳米通道显示出明显的离子整流特性且通过通道的电流显著下降, 但光照前后整流没有发生变化(图11(b, c)). 在紫外光照之前, 阳离子和阴离子通过Cu_xS微粒穿过纳米通道, 且纳米通道呈现“开”状态. 然而, 紫外光照射后(365 nm), 螺吡喃进行开环反应, 形成两性菁结构, 导致Cu_xS微粒间隙的电荷显著增加. 由于静电作用, 产生的这些电荷使阳离子和阴离子集中在Cu_xS微粒结构中, 导致通过AAO-Cu_xS/Spiro光控异质纳米通道的离子电流显著降低, 纳米通道切换到“关”状态(图11(d)). AAO-Cu_xS/Spiro多级化通道表现出良好的可逆性和稳定性, 循环切换“开”状态和“关”状态, 系统中的Spiro分子没有明显损耗. 鉴

图 11 (a) AAO-Cu_xS/Spiro 多级化纳米通道示意图; (b) 光照前后, AAO 纳米通道的 I - V 曲线; (c) 光照前后, AAO-Cu_xS 多级化纳米通道的 I - V 曲线; (d) 光照前后, AAO-Cu_xS/Spiro 多级化纳米通道的 I - V 曲线^[21] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Schematic diagrams of AAO-Cu_xS/Spiro heterogeneous nanochannels. (b) I - V curves of the AAO nanochannels before (dark square) and after (blue circle) irradiation with UV light (365 nm). (c) I - V curves of the AAO-Cu_xS heterogeneous nanochannels before (dark square) and after (blue circle) irradiation with UV light. (d) I - V curves of the AAO-Cu_xS/Spiro heterogeneous nanochannels before (dark square) and after (blue circle) irradiation with UV light^[21] (color online).

于 Cu_xS 具有较强的吸附能力及显著的比表面积, 可以在 Cu_xS 颗粒上装载具有其他特殊功能的分子来制备具有更多功能的多级化纳米通道。

细胞膜上的 pH 响应型离子通道在生命活动中也起着非常重要的作用。通过调节 pH 可以改变通道内的电荷分布, 从而影响通道内的离子输运。如图 12 所示, Sui 等^[6]单独制备了具有不同孔径和两性特征的两种纳米通道: 使用衍生自嵌段共聚物 (BCP, PEO-*h*v-PChal) 前体的带有羧基的两性聚合物纳米通道和由阳极氧化铝制成的带有羟基的纳米通道。他们将两种两性纳米通道结合, 开发了一种对较宽的 pH 范围具有响应的多级化纳米通道, 且其表现出仿生纳米流体二极管的特性。从嵌段共聚物中去除一个片段形成纳米多孔结构, 并且将功能性的端基保留在纳米孔道的内表面。紫外光照射时, 聚合物纳米孔道产生羧基, 孔径可以调节

为 5~100 nm。AAO 膜具有均匀且几乎平行的孔道, 可以通过改变阳极氧化参数来调控其孔径大小 (10~200 nm)^[75-77]。由于 AAO 膜上的两性羟基 (-OH), 孔道表面电荷具有 pH 依赖性。基于两种纳米孔道的表面基团 (-COOH 和 Al-OH) 对 pH 的不同敏感度, 在酸性到碱性比较宽的 pH 范围内, 多级化纳米通道表现出相同的离子整流方向。

Meng 等^[78]通过叠加两个具有柱形多孔纳米通道的 PET 膜, 构建了具有离子选择性的多级化纳米通道 (图 13)。控制两个 PET 膜孔道尺寸或者表面电荷不同, 利用两个通道对于离子输运的协同作用来调节离子整流性。基于外加电场和两截孔道对于离子输运的协同效应, 通过修饰组氨酸改进了离子整流程度和整流的 pH 调节性^[79,80]。由于不同 pH 条件下孔道两端的表面基团的电离程度和电离极性存在差异, 作者通过调节 pH

图 12 (a) 嵌段共聚物(BCP)/阳极氧化铝(AAO)多级化纳米通道示意图; (b) 在不同pH条件下, 纳米通道中的离子迁移; (c) 在不同pH条件下, AAO纳米通道的 I - V 曲线; (d) 在不同pH条件下, 多级化纳米通道的 I - V 曲线; (e) 在不同pH条件下, 多级化纳米通道的整流比^[6] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Schematic diagrams of BCP/AAO heterogeneous nanochannels. (b) Ion migration in the hybrid nanochannels at different pH. (c-e) Composite membrane I - V curves for (c) AAO nanochannels and (d) hybrid nanochannels measured in KCl solution at different pH. (e) The rectification ratio of hybrid nanochannels ^[6] (color online).

图 13 (a) PET/PET的多级化纳米通道示意图; (b) 在不同pH条件下, 多级化纳米通道的整流比^[78] (网络版彩图)

Figure 13 (a) Schematic diagrams of PET/PET heterogeneous nanochannels. (b) Rectification ratio from pH 3/11 to 3/3 and rectification ratio from pH 11/3 to 11/11 ^[78] (color online).

使多级化通道在纳米流体二极管、无整流性的纳米孔道、反向整流的纳米流体二极管之间切换。

4.3 基于仿生多级化纳米通道的能量转换体系

由于化石燃料的不断消耗和能源需求的不断增加, 从环境中开采可再生、可持续能源已成为人类文明的重中之重^[81,82]。流体中存在的渗透能量是很有前途的“蓝色”能源, 由于其储量大、易于获得, 可以帮助解决全球能源短缺和环境污染问题^[83-85]。在过去几十年中, 基于反向电渗析的离子交换膜被开发用于从天然水中捕获这种能源^[86]。当具有不同浓度电解质的两个流体系统被离子选择性膜分开时, 可以以电能的形式直接捕获能量^[87]。纳米流体通道在捕获这个范围内的能量上已经显示出了巨大的潜力^[88]。然而, 较高的膜电阻和不良离子选择性仍然制约着其实际应用。因此, 为了争取更高效能量输出, 开发一种新型的高性能的膜非常必要。研究者受到自然界中的多级化纳米通道结构的启发, 将人工多级化纳米通道应用

在能量收集装置中. 如图14所示, Cheng等^[5]利用硅四面体片(STS)和一个由氧原子平面相连的铝八面体(AOS)重建了高岭石多级化纳米通道(RKM), 并说明了通过多级化通道系统的两种电能转换. 通过蒸发和真空过滤法, 将二维异质结构重新组合成约6.8和13.8 Å的不同纳米和亚纳米级的流体通道. 膜通道表现出明显的表面电荷控制离子传输行为和近乎完美的阳离子选择性. 在跨膜浓度差下, 通过层状多级化纳米通道的非对称离子扩散将渗透能转换成了电能. 重建的高岭石膜的功率输出密度接近0.18 W/m². 与基于石墨烯的膜相比, RKM在渗透和液压能量转换方面表现出显著的优越性^[89].

为进一步探索多级化通道在能量转换中的应用, 捕获自然界中的绿色能源. Zhang等^[37]通过将多孔嵌段共聚物膜, polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS₄₈₄₀₀-*b*-P4VP₂₁₃₀₀)涂覆到具有锥形纳米孔道的多孔PET膜上, 制备多级化纳米通道(图15). 该多级化纳米通道具有不对称化学成分、几何形状和表面电荷极性, 且表现

出突出的阴离子选择性. 他们进一步将多级化纳米通道发展成为浓度梯度驱动的能量收集装置. 传统的反向电渗析中存在的浓度极化现象可以使用非对称双极结构消除, 因此输出的功率密度显著增加, 最高达到0.35 W/m². 由于他们使用的PET膜的孔密度(10⁻⁷ cm⁻²)相对较低, 可以通过改用具有较高孔密度的PET膜(10⁻⁹~10⁻¹⁰ cm⁻²)来提高功率输出密度^[90].

为了进一步提高能量输出, Zhang等^[91]将具有不同化学成分的BCP膜, PEO₁₂₅₀₀-*h*v-PMA(Chal)₄₄₇₀₀和PS₄₈₄₀₀-*b*-P4VP₂₁₃₀₀组合在一起, 制备出超薄且具有离子选择性的多级化纳米通道(图16). 多级化通道的厚度为纳米级, 允许较低的流动阻力和快速质量传输. 具有化学、几何结构和静电异质结构的多级化纳米通道系统表现出离子整流特性, 并在较宽的浓度范围内保持电荷控制的离子迁移. 循环伏安分析和染料渗透测试都表明跨膜离子传输具有阴离子选择性. 该多级化纳米通道系统能够通过混合天然海水和河水来实现高效的渗透能转换, 功率输出密度约为2.04 W/m². 设

图14 (a) 重建的高岭石多级化纳米通道(RKM)示意图; (b) 通过RKM多级化纳米通道, 电压驱动的离子传输的实验装置图; (c) RKM的机械能-电能转换过程中, 所产生的流动电流通常与流速呈线性关系, 并随pH增大而增加; (d) 在不同pH条件下, 从RKM产生的流动离子电流显著大于来自氧化石墨烯(GOM)的离子电流^[5] (网络版彩图)

Figure 14 (a) Schematic diagrams of reconstructed kaolinite membrane. (b) Scheme of the experimental setup of voltage-driven ionic transport through RKM. (c) The generated streaming current generally obeys a linear relationship with the flow rate and increases with pH. (d) The streaming ionic current generated from the RKM is remarkably larger than that from the GOM in every measured pH conditions ^[5] (color online).

图 15 (a) BCP/PET 的多级化纳米通道示意图; (b) 收集的电力可以传输到外部电路以提供外部负载电阻^[37]. 对于 0.5 mol/L NaCl 与 0.01 mol/L NaCl 的混合物, 电流密度随着负载电阻的增加而降低, 相应的输出功率密度最大约 0.35 W/m² (网络版彩图)

Figure 15 (a) Schematic diagrams of BCP/PET heterogeneous nanochannels. (b) The harvested electrical power can be transferred to an external circuit to supply an external load resistance^[37]. For a mixture of 0.5 mol/L NaCl with 0.01 mol/L NaCl, the current density decreases with increasing load resistance, and the corresponding output power density P_L reaches a maximum of approximately 0.35 W/m² (color online).

图 16 (A) PMA(Chal)/PS-*b*-P4VP 的多级化纳米通道示意图. (B) 能量收集的示意图. (C) 不同盐度梯度下的功率输出密度. (D) (a, b) pH 4.3 和 7.1 时多级化通道的功率输出密度; (c) pH 7.1 时, 多级化纳米通道的功率输出密度; (d) pH 7.4 时, 在海水和河水制造的盐度梯度下, 多级化纳米通道的功率密度^[91] (网络版彩图)

Figure 16 (A) Schematic diagrams of PMA(Chal)/PS-*b*-P4VP heterogeneous nanochannels. (B) Schematic of the energy harvesting process under a concentration gradient. (C) The corresponding power output all achieve a maximum value at a moderate resistance. The values are 0.37, 2.1, and 3.8 W/m² for the 5-fold, 50-fold, and 500-fold salinity gradients, respectively. (D) Comparison of power densities under different conditions: (a, b) the power density of the pristine Janus membrane (P-membrane) under 50-fold salinity gradient at (a) pH 4.3 and (b) pH 7.1; (c, d) the power density of the quaternized Janus membrane (Q-membrane) (c) under 50-fold salinity at pH 7.1, and (d) under natural salinity gradient—seawater (pH 7.4) and river water (pH 7.4)^[91] (color online).

想增加功能层中的孔的利用率, 功率输出密度将超过 10 W/m². 功率输出的实质可归因于其不对称多级通道结构和纳米级厚度. 该多级通道系统说明了薄膜厚

度和通道结构主导选择性离子传输过程和整体器件性能的机制, 展示了超薄不对称膜系统在浓差电池和其他传质过程中的设计潜力^[92].

但该类仿生体系的能量输出远低于人们的期望值。目前, 仍然缺乏一种性能优异、能更高效地捕获能量的膜材料。Gao等^[29]通过将带负电荷的介孔碳和带正电荷的大孔氧化铝结合, 开发了一种具有不对称结构、化学成分和表面电荷极性的多级化纳米通道, 并称其为离子二极管膜。介孔碳和大孔氧化铝组合在一起形成异质结。他们利用这种多级化纳米通道从天然水域的盐差能中采集电力。如图17所示, 纳米流体异质结的选择性和离子整流特性促进了阳离子从介孔碳向大孔氧化铝的转运, 从而进一步阐明了盐差发电的机制。当人造海水和河水通过多级纳米通道时, 功率密度输出高达 3.46 W/m^2 。由两个纳米通道串联而成的离子二极管膜将被用于构建高性能的反向渗析装置, 该装置可以从合成溶液和天然水中捕获能量。这种离子二极管膜被用于改进基于离子交换膜的盐差能发电系统, 并可以用于水的净化和海水淡化等。

5 仿生多级化纳米通道的理论模拟

人工多级化纳米通道表现出突出的离子整流特性, 并且能够用于改进能量转换体系。如图18所示, 为了进一步解释这些现象, 研究者们利用实验所取得的数据进行了理论模拟。Meng等^[78]在实验研究的基础上, 利用Poisson、Nernst-Planck方程^[93,94]计算出两级通道内的理论离子分布和模拟伏安曲线, 定量解释两级孔道离子整流性现象。这两半孔道和外加电场对于运输离子作用的协同效应导致了两级孔道的离子整流。Zhang等^[36]利用PNP模型计算出离子分布, 解释了多级化纳米通道超高的整流比。多级化纳米通道之间

形成的非对称静电异质结是产生超高离子整流的关键原因。Zeng等^[47]展示了一种基于两个单锥形PET纳米通道的仿生多级纳米通道逻辑电路。他们将双通道纳米器件简化为电路模型, 当在单锥形纳米通道的小孔端施加较高电压时, 通道“接通”; 单锥形纳米通道的大孔端施加较高电压时, 通道“关闭”。在串联和并联模式下, 双通道纳米器件展示了4种不同功能的组合状态: “开-开”“关-开”“开-关”“关-关”。并联模式的双通道提供了丰富的离子传输状态; 串联模式的双通道提供必要的安全保障, 实现了多级通道内离子传输的调控。Gao等^[29]利用PNP模型计算了能量收集过程中通道内的离子分布。实验和计算结果表明, 纳米流体中的结构、化学成分和静电不对称性的引入选择性地并优先促进了从介孔碳到氧化铝的阳离子转运, 从而使得功率输出密度高达 3.46 W/m^2 。

6 展望

生物体内的多级化纳米通道, 如电鳗鱼发电细胞膜上的多级复合离子通道、卵母细胞中的胞间连接通道, 为仿生制备多级化纳米通道提供了灵感。多级化纳米通道克服了单一材料的不足, 并且可能赋予与两种原始纳米通道材料的固有特性不同的新功能, 为开发出更多具有新型功能的人工多级化纳米通道提供了新途径。由于多级化纳米通道的材料选择和制备方法不同, 其功能也有所不同。迄今为止, 多级化纳米通道的研究可能为浓差电池、燃料电池和过滤系统(如蛋白质或病毒的选择性分离)等能量转换系统、生物传

图17 (a) 基于介孔碳/氧化铝多级化纳米通道的能量收集的示意图; (b) 能量输出到外部电路以提供外部负载电阻^[29] (网络版彩图)

Figure 17 (a) Schematic diagrams of PET/PET heterogeneous nanochannels. (b) The generated power can be output to external circuit and supply an electronic load ^[29] (color online).

图 18 (a) 基于PNP方程计算的理论电荷分布^[78]; (b) 多级化纳米通道超高离子整流数值模拟^[36]; (c) 在恒定电压2 V下记录的带电纳米器件的多级离子传输性质^[47]; (d) 多级化纳米通道在能量转换体系中的数值模拟^[29] (网络版彩图)

Figure 18 (a) Ion distribution of the bi-channel calculated by the PNP model [78]. (b) Numerical simulations of the ultrahigh ionic rectification of heterogeneous nanochannels [36]. (c) The multistory ionic transport properties of the charged nanodevice recorded under the constant absolute voltage value 2 V [47]. (d) Numerical simulation of the energy conversion [29] (color online).

传感器、药物递送和海水淡化等领域提供新的发展机会。

目前只是在实验研究阶段取得了突破性进展, 对

于多级化纳米通道的研究还亟待拓展。要想开发更多具有新型功能的多级化纳米通道并将其投入到实际应用还需要很长的一段时间继续进行探索。

参考文献

- Gouaux E, Mackinnon R. *Science*, 2005, 310: 1461–1465
- Beckstein O, Biggin PC, Bond P, Bright JN, Domene C, Grottesi A, Holyoake J, Sansom MSP. *FEBS Lett*, 2003, 555: 85–90
- de la Escosura-Muñoz A, Merkoçi A. *ACS Nano*, 2012, 6: 7556–7583
- Jiang Y, Lee A, Chen J, Cadene M, Chait BT, MacKinnon R. *Nature*, 2002, 417: 515–522
- Cheng H, Zhou Y, Feng Y, Geng W, Liu Q, Guo W, Jiang L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700177
- Sui X, Zhang Z, Zhang Z, Wang Z, Li C, Yuan H, Gao L, Wen L, Fan X, Yang L, Zhang X, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13056–13060
- Xu J, Lavan DA. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 666–670

- 8 Gotter AL, Kaetzel MA, Dedman JR. *Comp Biochem Phys A*, 1998, 119: 225–241
- 9 Guo W, Cao L, Xia J, Nie FQ, Ma W, Xue J, Song Y, Zhu D, Wang Y, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1339–1344
- 10 Catania KC. *Curr Biol*, 2017, 27: 2887–2891.e2
- 11 Yan Z, Zhou Q, Wang L, Wu J, Zhao Y, Huang G, Peng W, Shen H, Lei J, Yan N. *Cell*, 2017, 170: 470–482.e11
- 12 Paul D. *Curr Opin Cell Biol*, 1995, 7: 665–672
- 13 Snipas M, Kraujalis T, Paulauskas N, Maciunas K, Bukauskas FF. *Biophys J*, 2016, 110: 1322–1333
- 14 Nicholson SM, Bruzzone R. *Curr Biol*, 1997, 7: R340–R344
- 15 Elfgang C, Eckert R. *J Cell Biol*, 1995, 129: 805–817
- 16 Zhang Q, Liu Z, Wang K, Zhai J. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2091–2098
- 17 Zhang J, Yang Y, Zhang Z, Wang P, Wang X. *Adv Mater*, 2014, 26: 1071–1075
- 18 Li CY, Wu ZQ, Yuan CG, Wang K, Xia XH. *Anal Chem*, 2015, 87: 8194–8202
- 19 Chen W, Jin B, Hu YL, Lu Y, Xia XH. *Small*, 2012, 8: 1001–1005
- 20 Kamaruddin SA, Chan KY, Yow HK, Zainizan Sahdan M, Saim H, Knipp D. *Appl Phys A*, 2011, 104: 263–268
- 21 Wang H, Liu Q, Li W, Wen L, Zheng D, Bo Z, Jiang L. *ACS Nano*, 2016, 10: 3606–3613
- 22 Hernández-Guerrero M, Stenzel MH. *Polym Chem*, 2012, 3: 563–577
- 23 Stenzel MH, Barner-Kowollik C, Davis TP. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2006, 44: 2363–2375
- 24 Noor N, Koll J, Abetz C, Notzke H, Abetz V. *Sci Rep*, 2017, 7: 8050
- 25 Han K, Heng L, Wen L, Jiang L. *Nanoscale*, 2016, 8: 12318–12323
- 26 Choi E, Wang C, Chang GT, Park J. *Nano Lett*, 2016, 16: 2189–2197
- 27 Watanabe R, Uno K, Muto M, Yamada S, Tsutsumi O. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2015, 617: 32–39
- 28 Rao J, Ma H, Baettig J, Woo S, Stuparu MC, Bang J, Khan A. *Soft Matter*, 2014, 10: 5755–5762
- 29 Gao J, Guo W, Feng D, Wang H, Zhao D, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12265–12272
- 30 Guo W, Tian Y, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2834–2846
- 31 Hou X, Dong H, Zhu D, Jiang L. *Small*, 2010, 6: 361–365
- 32 Li CY, Ma FX, Wu ZQ, Gao HL, Shao WT, Wang K, Xia XH. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 3836–3844
- 33 Kong Y, Fan X, Zhang MH, Hou X, Liu ZY, Zhai J, Jiang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 7931–7936
- 34 Cheng LJ, Guo LJ. *ACS Nano*, 2009, 3: 575–584
- 35 Bourikas K, Kordulis C, Lycourghiotis A. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 4100–4108
- 36 Zhang Z, Kong XY, Xiao K, Xie G, Liu Q, Tian Y, Zhang H, Ma J, Wen L, Jiang L. *Adv Mater*, 2016, 28: 144–150
- 37 Zhang Z, Kong XY, Xiao K, Liu Q, Xie G, Li P, Ma J, Tian Y, Wen L, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14765–14772
- 38 Osmanbeyoglu HU, Hur TB, Kim HK. *J Membrane Sci*, 2009, 343: 1–6
- 39 Pedimonte BJ, Moest T, Luxbacher T, von Wilmowsky C, Fey T, Schlegel KA, Greil P. *Acta Biomater*, 2014, 10: 968–974
- 40 Zhang W, Meng Z, Zhai J, Heng L. *Chem Commun*, 2014, 50: 3552
- 41 Balakrishnan B, Mohanty M, Umashankar PR, Jayakrishnan A. *Biomaterials*, 2005, 26: 6335–6342
- 42 Yao X, Chen Z, Chen G. *Electrophoresis*, 2009, 30: 4225–4229
- 43 Guo Y, Li X, Fang Y. *Electrophoresis*, 1998, 19: 1311–1313
- 44 Lengyel T, Guttman A. *J Chromatogr A*, 1999, 853: 511–518
- 45 Liu J, Chen L, Li L, Hu X, Cai Y. *Int J Pharm*, 2004, 287: 13–19
- 46 Wang L, Zhang H, Yang Z, Zhou J, Wen L, Li L, Jiang L. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 6367–6373
- 47 Zeng L, Yang Z, Zhang H, Hou X, Tian Y, Yang F, Zhou J, Li L, Jiang L. *Small*, 2014, 10: 793–801
- 48 Kim J, Kim HY, Lee H, Kim SJ. *Langmuir*, 2016, 32: 6478–6485
- 49 Guan W, Reed MA. *Nano Lett*, 2012, 12: 6441–6447
- 50 Buchsbaum SF, Nguyen G, Howorka S, Siwy ZS. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9902–9905
- 51 Hou X, Liu Y, Dong H, Yang F, Li L, Jiang L. *Adv Mater*, 2010, 22: 2440–2443
- 52 Zhang H, Hou X, Hou J, Zeng L, Tian Y, Li L, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1102–1110
- 53 Liu M, Zhang H, Li K, Heng L, Wang S, Tian Y, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 421–426

- 54 Park CW, Ah CS, Ahn CG, Yang JH, Kim A, Kim TY, Sung GY. *Procedia Chem*, 2009, 1: 674–677
- 55 Li P, Xie G, Kong XY, Zhang Z, Xiao K, Wen L, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15637–15641
- 56 Wen L, Ma J, Tian Y, Zhai J, Jiang L. *Small*, 2012, 8: 838–842
- 57 Meng Z, Bao H, Wang J, Jiang C, Zhang M, Zhai J, Jiang L. *Adv Mater*, 2014, 26: 2329–2334
- 58 Zhang M, Meng Z, Zhai J, Jiang L. *Chem Commun*, 2013, 49: 2284–2286
- 59 Zhang M, Hou X, Wang J, Tian Y, Fan X, Zhai J, Jiang L. *Adv Mater*, 2012, 24: 2424–2428
- 60 Moo JGS, Presolski S, Pumera M. *ACS Nano*, 2016, 10: 3543–3552
- 61 Ali M, Nasir S, Ramirez P, Ahmed I, Nguyen QH, Fruk L, Mafe S, Ensinger W. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 390–396
- 62 Meng Z, Jiang C, Li X, Zhai J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 3794–3798
- 63 Xu Y, Meng Z, Zhai J. *Acta Chim Sin*, 2016, 74: 538–544
- 64 Han C, Su H, Sun Z, Wen L, Tian D, Xu K, Hu J, Wang A, Li H, Jiang L. *Chem Eur J*, 2013, 19: 9388–9395
- 65 Hou X, Guo W, Xia F, Nie FQ, Dong H, Tian Y, Wen L, Wang L, Cao L, Yang Y, Xue J, Song Y, Wang Y, Liu D, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7800–7805
- 66 Wang R, Sun Y, Zhang F, Song M, Tian D, Li H. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5294–5298
- 67 Chun KY, Choi W, Roh SC, Han CS. *Nanoscale*, 2015, 7: 12427–12434
- 68 Kameta N, Matsuzawa T, Yaoi K, Masuda M. *RSC Adv*, 2016, 6: 36744–36750
- 69 Pan K, Zhang X, Ren R, Cao B. *J Membrane Sci*, 2010, 356: 133–137
- 70 Zhang Q, Hu Z, Liu Z, Zhai J, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 424–431
- 71 Garling T, Tong Y, Darwish TA, Wolf M, Campen RK. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 414002
- 72 Klajn R. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 148–184
- 73 Vlassiuk I, Park CD, Vail SA, Gust D, Smirnov S. *Nano Lett*, 2006, 6: 1013–1017
- 74 Zhu MQ, Zhu L, Han JJ, Wu W, Hurst JK, Li ADQ. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4303–4309
- 75 Li Y, Jin S, Qin Y, Hu X, Ling Z, Liu Q, Jin L. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: E173–E178
- 76 Lee W, Park SJ. *Chem Rev*, 2014, 114: 7487–7556
- 77 Masuda H, Yotsuya M, Asano M, Nishio K, Nakao M, Yokoo A, Tamamura T. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 826–828
- 78 Meng Z, Chen Y, Li X, Xu Y, Zhai J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 7709–7716
- 79 Hsu WL, Inglis DW, Startsev MA, Goldys EM, Davidson MR, Harvie DJE. *Anal Chem*, 2014, 86: 8711–8718
- 80 Pu Q, Yun J, Temkin H, Liu S. *Nano Lett*, 2004, 4: 1099–1103
- 81 Griggs D, Stafford-Smith M, Gaffney O, Rockström J, Ohman MC, Shyamsundar P, Steffen W, Glaser G, Kanie N, Noble I. *Nature*, 2013, 495: 305–307
- 82 Pacala S, Socolow R. *Science*, 2004, 305: 968–972
- 83 Yip NY, Brogioli D, Hamelers HVM, Nijmeijer K. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 12072–12094
- 84 La Mantia F, Pasta M, Deshazer HD, Logan BE, Cui Y. *Nano Lett*, 2011, 11: 1810–1813
- 85 Tamburini A, Giacalone F, Cipollina A, Grisafi F, Vella G, Micale G. *Chem Engineer Trans*, 2016, 47: 355–360
- 86 Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. *J Membrane Sci*, 2009, 327: 136–144
- 87 Kim DK, Duan C, Chen YF, Majumdar A. *Microfluid Nanofluid*, 2010, 9: 1215–1224
- 88 Logan BE, Elimelech M. *Nature*, 2012, 488: 313–319
- 89 Guo W, Cheng C, Wu Y, Jiang Y, Gao J, Li D, Jiang L. *Adv Mater*, 2013, 25: 6064–6068
- 90 Siria A, Poncharal P, Bianco AL, Fulcrand R, Blase X, Purcell ST, Bocquet L. *Nature*, 2013, 494: 455–458
- 91 Zhang Z, Sui X, Li P, Xie G, Kong XY, Xiao K, Gao L, Wen L, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8905–8914
- 92 Yang HC, Hou J, Chen V, Xu ZK. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13398–13407
- 93 Singh KP, Kumar M. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22917–22924
- 94 Pal Singh K, Kumari K, Kumar M. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 113103

Construction of biomimetic multi-story nanochannel systems and their ionic current behaviors

Qian Zhang, Jin Zhai*

Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China

**Corresponding author (email: zhaijin@buaa.edu.cn)*

Abstract: In nature, biological ion channels in the living cells play significant roles in getting through messages. Biological ion channels in the living cells include gap junction channels and multiplex ion channels. Inspired by the structure of gap junction channels and multiplex ion channels in the living cells, researchers have done a lot of work in the fabrication of bio-inspired bichannel system. In this review, we briefly summarize the ion current behaviors of multi-unit nanochannels and their applications in energy conversion.

Keywords: multi-unit, nanochannel, bio-inspired, ion current behavior, energy conversion

doi: [10.1360/N032017-00184](https://doi.org/10.1360/N032017-00184)