仿生离子通道研究进展: 从一维到二维

冯亚平¹, 徐培杰², 程宏飞², 郭维^{1*}

1. 中国科学院理化技术研究所仿生智能界面科学实验室, 北京 100190

2. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: wguo@iccas.ac.cn

收稿日期: 2017-01-17; 接受日期: 2017-03-21; 网络版发表日期: 2017-05-22

国家自然科学基金(编号: 21522108, 11290163)资助项目

摘要 在生物电体系中, 细胞膜中层级排列的离子通道和离子泵构成集成化的纳米尺度的离子导体, 它们成为生命体系能量转换的关键结构基础. 从生物离子通道上获得相关启示, 通过构筑一维、二维纳米孔道来模拟生物离子通道的结构和功能, 实现了可控的离子传输和能量转换. 本文总结了仿生离子通道从一维直通构型到二维层状构型的发展, 各自的特点、材料的制备方法, 以及在仿生能量转换方面的应用. 二维仿生离子通道提供了一种大规模、低成本、更为高效的纳米孔道材料制造技术, 向纳米孔道材料的实用化迈出了重要一步. 本文还重点介绍了二维层状材料及其构筑的二维离子通道在超滤、能量转换与存储等方面的应用.

关键词 仿生, 二维材料, 离子输运, 能量转换, 纳米孔道

1 引言

经历了46亿年优胜劣汰、适者生存的进化, 自然界的动物和植物拥有了各种完美的功能结构, 为新型功能材料的设计与合成提供了大量的灵感. 其中, 细胞膜上的离子通道是由蛋白质组成的微孔道, 是细胞与周围环境进行物质传输、信号传递、能量转换的重要途径^[1]. 随着化学、材料科学和纳米技术的蓬勃发展, 仿生离子通道不断进化, 获得更多功能^[2]. 最初, 人们在固态基质中构筑了圆柱形一维固体纳米孔道. 与生物细胞膜上的蛋白质离子通道相比, 固体纳米孔在形状、稳定性和表面化学修饰方面表现出极大的优势, 并且易于组装构建纳米孔阵列^[3]. 目前研究者已经提出了各种各样制备一维纳米孔道的方法, 如重离子径迹刻蚀高分子膜^[4]、阳极氧化铝多孔膜^[5]、离子

束/电子束雕刻硅基超薄膜法^[6,7]、电化学刻蚀玻璃纳米管^[8]等. 此时的固态纳米孔只带有简单的表面电荷且仅具有分子大小的选择性^[9,10], 被广泛用于分子分离和单分子检测, 特别是在DNA测序方面受到广泛关注.

受钾离子通道晶体结构的启发^[11], 对称的固态纳米孔形状被改变为锥形^[12]. 由于固态纳米孔对称结构的破坏, 纳米孔道内的静电势呈现非对称分布^[13,14]. 在相反电压极性下, 离子通过锥形纳米孔时会在两侧出现不同的离子通量, 从而显示出离子跨膜的优先运输方向. 此外, 通过孔道表面修饰功能化分子, 仿生纳米孔道被赋予了更多的功能和响应特性. 受生物离子通道的定向传输的启示, 通过调节pH^[15,16]、温度^[14,17]、光^[18,19]和特定的分子^[20,21]等外界影响因素来实现对跨膜离子电导率以及离子整流特性的控制. 在自然界中, 许多像电鳗这样的生物通过细胞膜上的蛋白质离子

引用格式: 冯亚平, 徐培杰, 程宏飞, 郭维. 仿生离子通道研究进展: 从一维到二维. 中国科学: 化学, 2017, 47: 734-741

Feng Y, Xu P, Cheng H, Guo W. Recent progress in bio-inspired smart nanopores: from 1D to 2D. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 734-741, doi: 10.1360/N032017-00011

通道和离子泵进行能量转换,产生生物电^[22].总的来说,非对称的离子运输由纳流系统本身结构或外界环境非对称性的打破引起.受此启发,不对称固态纳米孔道可应用于纳流体能量转换.目前,仿生一维离子通道的构筑限制于有限的单个通道,且过度依赖于复杂的材料加工工序和精密昂贵的科学仪器.面向实际应用,仿生离子通道所面临的主要挑战是如何将单通道与宏观的膜材料有效结合起来.二维层状材料的出现为其提供了可行的材料和方法.

2 一维仿生离子通道

生命体内的离子通道不仅在神经传导、心脏搏动以及光合作用等生命过程中起着至关重要的作用,而且在药物释放、离子传感等功能器件方面有着极大的应用前景.它们在特定的外界环境下(温度、pH和离子等刺激)会呈现出特定的对称或非对称构型^[23],从而控制运输离子的通透性.在不同的构型下,特定的离子被允许通过孔道,而其他离子则会被排斥不能通过孔道,称为“门控效应”.在对生物体离子通道结构和功能的实验和理论研究的基础上,各种使用纳米材料制备的人工仿生离子通道相继出现.它们突破了人工离子通道必须依赖磷脂膜存在的限制,可以在纳米尺度上对生物离子通道的结构和智能响应特性进行模拟.生物离子通道和合成纳米孔道表现出一些化学和结构相似性,如尺寸较小、结构不对称、孔道表面带有丰富的化学官能集团,因此他们在对跨膜离子输运非对称调控方面具有相似的特征,显示出类似二极管的离子整流特性(图1)^[24].

用于制备一维的仿生纳米孔道的材料有很多,包括有机材料、无机材料和复合材料^[25],它们在可控的几何构型、丰富的表面性质和稳定性方面呈现出独特优势.例如,氮化硅材料制备的单纳米孔薄膜在DNA测序领域有广泛的应用^[26].一些聚合物仿生离子通道成本低、加工工艺简单、具有良好的生物兼容性,从而推动了离子通道的功能化修饰的发展^[4].对于众多的基底材料,有不同的制备一维纳米孔道的方法.例如,使用阳极氧化法制备氧化铝多孔模板;使用离子束雕刻法、电子束收缩法制备硅材料的纳米孔道;使用化学刻蚀重离子核径迹的方法制备高分子薄膜上的纳米孔道等.各种材质和形状的纳米孔道的制备方法如图2所示.这些方法制备的纳米孔道在生物传

图1 仿生纳米孔道的设计原理.生物离子通道和固态仿生纳米孔道具有一些结构上的相似性.例如,它们都具有较小的尺寸、非对称的结构和表面带有丰富的官能集团.因此,它们显示出了类似的非对称跨膜离子传输特性.本图改编自文献^[24](网络版彩图)

感器、分子过滤器和单分子检测器件领域具有广泛的应用前景^[27-29].

对于仿生智能纳米孔道的设计,首先要根据特定的要求选择材料,并根据不同的形状与结构选择不同的制备方法^[30].响应性纳米孔道的设计有两个因素:孔道形状的控制和纳米孔道内表面的化学组成^[31].对于已经制备好的纳米孔道,大尺度范围上改变其形状和尺寸非常困难.因此,纳米孔道内表面的功能化修饰是实现智能响应特性的主要手段.Xia等^[15]通过在纳米孔内接枝响应性DNA分子有效地实现了纳米孔高导通和关闭电导状态,并证实了当DNA链长与孔径相匹配时,门控效率最大.Hou等^[32]通过改变钾离子浓度来改变孔道内接枝DNA的构象,从而调整孔径大小.Tian等^[33]把锌蛋白修饰在单纳米通道上,得到了由锌离子驱动的人工离子通道.Zhao等^[34]报道了一种新型铁离子传递蛋白功能化的纳米通道.目前,国际上开始广泛地进行响应性纳米孔道的探索性研究和开发,并且国际学术界在纳米孔道的加工与应用方面取得了大量成果.通过对纳米孔道的孔径大小、智能响应外场的可控性、响应分子的选择与设计,可实现pH、光、温度等多外场单一或协同的智能响应,如图3所示为各种响应性离子通道系统^[35].这样一方面为设计和开发响应性传感性纳米器件提供一种全新的设计思路.相关研究内容已经有专门的综述文章进行详细总结^[25,36],因此不作为本文的重点.

3 二维仿生离子通道

基于生物离子通道中各类生命现象的探索,从原

图2 各种形状和材质的一维纳米孔道^[9]. (a) 脂质双层膜上镶嵌的自组装纳米孔道; (b) 电化学刻蚀法制备的玻璃孔; (c) 阳极氧化铝多孔膜; (d) 反应离子束刻蚀氮化硅膜形成纳米孔; (e) 透射电子显微镜(TEM)下电子束轰击制得硅纳米孔; (f) 热诱导收缩制备的热塑材料纳米孔; (g) 潜径迹化学刻蚀制备高分子材料上纳米孔道; (h) 离子溅射技术和潜径迹化学刻蚀法结合制备金属-聚合物复合纳米孔道; (i) 杂合型生物/固态纳米孔道. 本图改编自文献^[25] (网络版彩图)

图3 几种微/纳通道智能门控示意图. 中心微/纳通道系统的智能门控. 蓝色箭头表示流体运动方向从圆锥孔道底部到顶部. 紫色的线代表孔道内修饰的对外界刺激具有响应性的功能分子, 进而改变孔道表面特性. 周围几种典型的对光、热、离子等刺激具有响应性的分子及其结构. 当受到外界刺激, 分子的构型、分子偶极子、电荷分布或原子排列发生改变. 本图改编自文献^[35] (网络版彩图)

理和结构上模仿生命中的某一个侧面, 研究者实现了基于一维仿生离子通道的能量转换材料的设计及器

件组装^[24]. 然而, 制造一维纳流体装置及器件需要依赖复杂的工艺和昂贵的科学仪器, 在实际的应用中难以获得理想的经济效益. 随着越来越多的二维材料的发现, 各种二维材料(如沸石、金属有机框架、石墨烯及其衍生物等)在不同领域的应用得到广泛关注, 多用于选择性渗透^[37]. 受珍珠质独特的微观结构的启发, 将二维材料通过简单的真空抽滤重新组装成具有纳米层间隙的纳米片(图4). 重组后形成的二维材料层与层之间的间隙空间可以充当分子和离子运输的薄板状二维通道^[38]. 例如, Geim课题组^[39,40]先后研究了重新紧密堆积形成的氧化石墨烯薄膜中的二维纳米毛细间隙对水蒸气和离子具有选择性和超高的渗透速率. 与之前的一维通道相比, 二维纳米孔道不仅制备简单、可规模化, 而且更有利于实际应用.

目前, 氧化石墨烯和化学还原的石墨烯是构筑二维纳米通道多层膜最常用的组装单元. 由于石墨烯的疏水特性, 石墨烯片层在范德华力和疏水力共同作用下, 重建形成的石墨烯膜高度稳定, 呈类凝胶结构^[41]. 相反, 氧化石墨烯片层是两亲性的, 并且在水合时带负电性. 由于片层之间的排斥力和水合力使得片层具有良好的分散性, 进一步造成氧化石墨烯膜在水溶液

图4 几种主要的二维材料用于构筑二维通道膜。例如,沸石、金属有机框架、碳基高分子、石墨烯及其衍生物、MXene等。本图改编自文献[37] (网络版彩图)

中不稳定。虽然已经有几个课题组报道了氧化石墨烯薄膜用于分子分离和纳米流体器件^[42,43],但氧化石墨烯薄膜在水中的稳定性依然是争论的问题。Yeh等^[44]提出一个可能的方法:用阳极氧化铝过滤器抽滤,三价阳离子使带负电的氧化石墨烯片层有效交联,从而提高所形成氧化石墨烯膜在水中的稳定性。最近,本课题组^[45]提出了一种温和热处理的方法提高氧化石墨烯薄膜的稳定性,水化后氧化石墨烯一些片层坍塌形成类石墨相结构,增加了局域片层之间的范德华力,形成了类似钉扎的作用,从而提高其稳定性。

氧化石墨烯经过重新堆叠,很容易形成几十微米厚的膜,且片层间隙大约为1 nm (图5(a))。Raidongia等^[46]实验上展示了厘米级长、微米级厚的氧化石墨烯膜的离子通量比之前制造的纳米流体通道高几个数量级。在电解质溶液浓度低于0.5 mol/L时,离子电导率明显偏离体相电解液,表明离子传输受表面电荷控制。氧化石墨烯片层表面带负电,吸引阳离子,排斥阴离子(图5(b))。由于氧化石墨烯薄膜的孔道宽度约为1 nm,所以大分子物质如DNA、蛋白质和纳米颗粒,并不能通过^[47]。而使用化学还原的石墨烯(CCG)作为基

图5 (a) 柔性的层状氧化石墨烯膜、截面电子显微镜照片,以及干燥、湿润状态下的X射线衍射(XRD)图谱;(b)基于氧化石墨烯膜的纳流体装置示意图;(c)不同浓度KCl下的 I - V 曲线;(d)实际测试装置图;(e)离子电导率随浓度的变化。本图改编自文献[46] (网络版彩图)

本组装单元,Yang等^[48]提出,层间距可以在更大范围(亚纳米到几纳米)内进行可控调节。

与之前的一维纳流体系不同,层状纳米通道中离子的传输仅在通道壁的法线方向上受限。这种结构依然保持在纳米维度,因而在具有受表面调控特性的同时,大大降低了流体传输过程中的阻力,提高了堆叠密度。此外,二维纳米通道的层间距约为1 nm,很容易被德拜双电荷层完全覆盖^[46],进而导致同电性离子完全从通道内排出,反电性离子成为唯一的载流子,形成单极离子输运^[49]。更值得注意的是,二维孔道的化学修饰可以发生在体相溶液中的组装基元组装之前称为组装前修饰。这种修饰策略大大提升了化学修饰的效率,而且更加简便易行^[50]。通过对组装基元进行功能性修饰,可以使形成的二维纳米流体通道具有各种响应性(如对电场、温度和光响应等)^[50]。这种具有智能门控和非对称离子输运特性的仿生二维纳米流体系统可以用于能量转换。

4 二维纳米流体中的能量转换

近年来,基于仿生智能固体纳米孔道的能量转换

体系, 能够将如机械能^[51]、化学能^[52]和其他能源转换为可以被利用的电能, 并在此过程中不排放温室气体, 对环境友好. 理论研究表明, 当一维孔道的孔径小于20nm、长度在400~1000nm时, 一维单孔道纳米流体器件的性能达到最佳^[53]. 而层状材料液相剥离形成的单层或少数层纳米晶体的横向尺寸恰好与上述特征长度相一致. 因此, 这些理论预测表明, 基于二维材料的纳米流体系统不仅提供了一种构建宏观纳米流体通道的方法, 而且更有可能在构造高性能能量转换材料方面具有潜力.

在表面带电的纳流体通道中, 带有相反电荷的离子被优先运输, 称为离子选择性. 基于这一原理, 两种

动电能量转换存机制可以应用在纳流体系统中, 即液压和渗透能转换. 液压能量转换是指当外界机械动力推动离子溶液通过带有电荷的纳流体通道时, 会产生静的离子电流. 渗透能转换是指通过跨膜浓度差产生非对称扩散, 形成扩散电流和膜电位差.

使用疏水的化学还原石墨烯作为组装单元, 通过真空抽滤稳定的胶体溶液得到石墨烯水凝胶膜(图6(a))^[54]. 膜的含水量达到90%以上, 在自组装过程中, 留在层间的水不仅起到连接整个碳骨架的作用, 而且保证了膜内具有约10nm的连通孔结构^[55]. Qiu等^[56]曾将这种石墨烯水凝胶用于直径为3和13nm的纳米粒子的有效分离. 因其疏水特性, 氧化石墨烯水凝胶膜在水中稳定.

图6 石墨烯水凝胶膜的制备、表征与压电能量转换. (a) 真空抽滤化学还原的石墨烯胶体得到石墨烯水凝胶薄膜(GHM); (b) 基于石墨烯水凝胶膜的二维纳米流体系统示意图; (c) 电导随电解质浓度变化; (d) 基于石墨烯水凝胶膜的二维纳米流体系统用于连续和脉冲模式的压电转换. 本图改编自文献^[57] (网络版彩图)

在化学还原过程中,并不是所有的含氧官能团都能被还原,石墨烯片层表面和边缘未被还原的羧酸根集团成为能量转换所需的表面电荷.在电解质溶液中,带负电荷的石墨烯水凝胶选择性地渗透阳离子而排斥阴离子.当有电解液流体流过时,氧化石墨烯水凝胶膜对电荷进行选择,产生净阳离子通量,从而把液体流动中的机械能转化为净的离子电流,称为动电流(图6(b))^[57].动电流的产生与电解液浓度、溶液pH和流速等因素有关,最大动电流密度达到 $16.8 \mu\text{A}/(\text{cm}^2 \text{ bar})$.

除了疏水的石墨烯,亲水性的氧化石墨烯纳米片也可用于构建高性能的纳流体电源^[45].Ji等^[45]通过组装前修饰和自组装,分别得到了带有负电荷和正电荷的氧化石墨烯膜.它们的表面电荷密度分别达到了 -123 和 $+147 \text{ mC}/\text{m}^2$,有效层间距分别为 1.01 和 0.93 nm .通过将一对带相反电荷的氧化石墨烯膜组装在一个三槽的反向电渗析池中,阳离子优先通过负电荷膜(n-GOM),而阴离子优先通过正电荷膜(p-GOM),从而形成电化学离子通量和膜电位的叠加(图7(a)).通过混合海水(0.5 mol/L NaCl)和河水(0.01 mol/L NaCl)浓度近似的离子溶液,输出的电功率可达 $0.77 \text{ W}/\text{m}^2$,能量转换效率为 36.6% .它的输出功率比使用商用离子交换膜高约 54% .并且氧化石墨烯膜组的选择渗透性高达 85.6% ,基本与商业离子交换膜相当.当串联15对氧化石墨烯膜组时,体系的输出电压达到 2.7 V ,可以用来驱动小型用电器正常工作,如计算器、计时器、温/湿度计和各种颜色的LED灯等(图7(c)).这是仿生纳米流体器件成功驱动实际的用电器工作.除了简单的无机盐电解质,可再生电解质溶液如人的尿液、汗液、酸雨、工业废水、果汁等也可以用来发电(图7(b)).

进一步,Lin等^[58]提出了一种基于聚电解质功能化的氧化石墨烯纳米孔道的二维纳米流体渗透能量转换方案.与之前外加液压和浓度梯度不同的是,这个实验驱动的能量是由尿酶催化分解尿液反应驱动的.人尿在酶的作用下,分解成氢氧根(OH^-)、碳酸氢根(HCO_3^-)和铵根离子(NH_4^+).带负电的膜选择性渗透 NH_4^+ ,排斥阴离子,从而将酶反应释放的能量转换为电能.

5 结论与展望

在过去的10~20年间,仿生离子通道在实验和理论研究方面都取得了很大的进步.通过引入不同的生

图7 基于氧化石墨烯膜的二维纳流体能量转换体系。(a) 组装前修饰和自组装形成的氧化石墨烯膜用于能量转换.在组装前,对带负电的氧化石墨烯胶体进行共价修饰产生带正电的氧化石墨烯胶体.通过抽滤,带有正、负电荷的氧化石墨烯分别自组装,形成具有相反电荷选择性的氧化石墨烯膜,进一步热稳定后可用于装配反向电渗析装置;(b) 其他复杂的可再生能源的渗透能转化为电能,如酸雨、果汁、汗液、尿液等;(c) 串联氧化石墨烯膜对的能量转换体系可以直接为计算器、LED等供电.本图改编自文献^[45](网络版彩图)

物灵感,纳流体系和材料不断进化,获得了更多功能.在一维纳米孔中不断引入非对称因素和化学修饰,实现了非对称离子输运和响应特性.受电鳗的启发,一维纳米通道利用电荷选择性用于液压和浓差能量转换.但由于复杂的制备工艺和高成本,一维纳米孔道的应用受到限制.与一维材料相比,二维材料的组装前修饰和自下而上的组装工艺为纳米流体系统实现实际应用提供了可行的方案.

越来越多的二维材料可用于构筑纳米流体系统以及用于能量转换.与石墨烯相比,黏土矿物具有廉价易得、种类繁多,且具有优异的结合性、可塑性和耐高温特性.其中,以蒙脱石、蛭石等为代表的2:1型层状黏土矿物,由于层状结构中水合层的存在,在热处理、化学处理、双氧水分解的情况下会发生膨胀.通过反渗透效应,黏土矿物的层间距进一步扩大,从而使其剥离成为二维纳米片层^[59].剥离的二维纳米片

层拥有极大的径厚比,能够很容易的在一定环境中自组装堆叠成具有独立支撑结构的薄膜材料.像蛭石二维纳米片层带有一定量的负电荷,离子通道可以运输某些带有正电荷的物质,也可作为阻气隔膜^[60,61].

虽然二维离子通道在实验中通过将盐度差能转

换成电能带动用电器工作,但是面向大规模的实际应用还存在一定的挑战.通过构造复合维度纳米流体异质结构,调控层间距离等手段,二维纳米通道膜材料的能量转换效率和功率密度仍然有进一步提升的空间.

参考文献

- Eisenberg B. *Acc Chem Res*, 1998, 31: 117–123
- Liu K, Jiang L. *Nano Today*, 2011, 6: 155–175
- Dekker C. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 209–215
- Apel P. *Radiat Meas*, 2001, 34: 559–566
- Masuda H, Fukuda K. *Science*, 1995, 268: 1466–1468
- Li J, Stein D, McMullan C, Branton D, Aziz MJ, Golovchenko JA. *Nature*, 2001, 412: 166–169
- Storm AJ, Chen JH, Ling XS, Zandbergen HW, Dekker C. *Nat Mater*, 2003, 2: 537–540
- Zhang B, Zhang Y, White HS. *Anal Chem*, 2004, 76: 6229–6238
- Martin CR, Nishizawa M, Jirage K, Kang M. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 1925–1934
- Gyurcsányi RE. *Trends Anal Chem*, 2008, 27: 627–639
- Doyle DA, Morais Cabral J, Pfuetzner RA, Kuo A, Gulbis JM, Cohen SL, Chait BT, MacKinnon R. *Science*, 1998, 280: 69–77
- Apel PY, Korchev YE, Siwy Z, Spohr R, Yoshida M. *Nucl Instrum Meth B*, 2001, 184: 337–346
- Siwy ZS. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 735–746
- Cheng LJ, Guo LJ. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 923–938
- Xia F, Guo W, Mao Y, Hou X, Xue J, Xia H, Wang L, Song Y, Ji H, Ouyang Q, Wang Y, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8345–8350
- Yameen B, Ali M, Neumann R, Ensinger W, Knoll W, Azzaroni O. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2070–2071
- Yameen B, Ali M, Neumann R, Ensinger W, Knoll W, Azzaroni O. *Small*, 2009, 5: 1287–1291
- Vlassioulis I, Park CD, Vail SA, Gust D, Smirnov S. *Nano Lett*, 2006, 6: 1013–1017
- Wang G, Bohaty AK, Zharov I, White HS. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 13553–13558
- Ali M, Nasir S, Nguyen QH, Sahoo JK, Tahir MN, Tremel W, Ensinger W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17307–17314
- Jiang Y, Liu N, Guo W, Xia F, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15395–15401
- Xu J, Lavan DA. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 666–670
- Gouaux E, MacKinnon R. *Science*, 2005, 310: 1461–1465
- Guo W, Tian Y, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2834–2846
- Hou X, Guo W, Jiang L. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2385–2401
- Keyser UF, Kooleman BN, van Dorp S, Krapf D, Smeets RMM, Lemay SG, Dekker NH, Dekker C. *Nat Phys*, 2006, 2: 473–477
- Kohli P, Harrell CC, Cao Z, Gasparac R, Tan W, Martin CR. *Science*, 2004, 305: 984–986
- Maurer F, Dangwal A, Lysenkov D, Müller G, Toimil-Molares ME, Trautmann C, Brötz J, Fuess H. *Nucl Instrum Meth B*, 2006, 245: 337–341
- Wendell D, Jing P, Geng J, Subramaniam V, Lee TJ, Montemagno C, Guo P. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 765–772
- Matile S, Som A, Sordé N. *Tetrahedron*, 2004, 60: 6405–6435
- Guo W, Xia H, Cao L, Xia F, Wang S, Zhang G, Song Y, Wang Y, Jiang L, Zhu D. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3561–3567
- 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
- Tian Y, Hou X, Wen L, Guo W, Song Y, Sun H, Wang Y, Jiang L, Zhu D. *Chem Commun*, 2010, 46: 1682–1684
- Zhao C, Li X, Li L, Gong X, Chang Y, Zheng J. *Chem Commun*, 2013, 49: 9317–9319
- Wen L, Hou X, Tian Y, Nie FQ, Song Y, Zhai J, Jiang L. *Adv Mater*, 2010, 22: 1021–1024
- Siwy ZS, Howorka S. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1115–1132
- Liu G, Jin W, Xu N. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13384–13397
- Sun P, Wang K, Zhu H. *Adv Mater*, 2016, 28: 2287–2310

- 39 Joshi RK, Carbone P, Wang FC, Kravets VG, Su Y, Grigorieva IV, Wu HA, Geim AK, Nair RR. *Science*, 2014, 343: 752–754 [1401.3134](#)
- 40 Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva IV, Geim AK. *Science*, 2012, 335: 442–444 [1112.3488](#)
- 41 Cheng C, Li D. *Adv Mater*, 2013, 25: 13–30
- 42 Sun P, Zhu M, Wang K, Zhong M, Wei J, Wu D, Xu Z, Zhu H. *ACS Nano*, 2013, 7: 428–437
- 43 Huang L, Zhang M, Li C, Shi G. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2806–2815
- 44 Yeh CN, Raidongia K, Shao J, Yang QH, Huang J. *Nat Chem*, 2015, 7: 166–170
- 45 Ji J, Kang Q, Zhou Y, Feng Y, Chen X, Yuan J, Guo W, Wei Y, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1603623
- 46 Raidongia K, Huang J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16528–16531
- 47 Huang H, Mao Y, Ying Y, Liu Y, Sun L, Peng X. *Chem Commun*, 2013, 49: 5963–5965
- 48 Yang X, Cheng C, Wang Y, Qiu L, Li D. *Science*, 2013, 341: 534–537
- 49 Koltonow AR, Huang J. *Science*, 2016, 351: 1395–1396
- 50 Guo W, Jiang L. *Sci China Mater*, 2014, 57: 2–6
- 51 Pennathur S, Eijkel JCT, van den Berg A. *Lab Chip*, 2007, 7: 1234–1237
- 52 Tiggelaar RM, Benito-López F, Hermes DC, Rathgen H, Egberink RJM, Mugele FG, Reinhoudt DN, van den Berg A, Verboom W, Gardeniers HJGE. *Chem Eng J*, 2007, 131: 163–170
- 53 Cao L, Xiao F, Feng Y, Zhu W, Geng W, Yang J, Zhang X, Li N, Guo W, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604302
- 54 Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 101–105
- 55 Yang X, Qiu L, Cheng C, Wu Y, Ma ZF, Li D. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7325–7328
- 56 Qiu L, Zhang X, Yang W, Wang Y, Simon GP, Li D. *Chem Commun*, 2011, 47: 5810–5812
- 57 Guo W, Cheng C, Wu Y, Jiang Y, Gao J, Li D, Jiang L. *Adv Mater*, 2013, 25: 6064–6068
- 58 Lin L, Zhang L, Wang L, Li J. *Chem Sci*, 2016, 7: 3645–3648
- 59 Derocher J, Gettelfinger B, Wang J, Nuxoll E, Cussler E. *J Membrane Sci*, 2005, 254: 21–30
- 60 Priolo MA, Holder KM, Greenlee SM, Grunlan JC. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4: 5529–5533
- 61 Koper GJM, Vilcinskas K. *Colloid Surface A*, 2014, 442: 2–5

Recent progress in bio-inspired smart nanopores: from 1D to 2D

Yaping Feng¹, Peijie Xu², Hongfei Cheng², Wei Guo^{1*}

¹ CAS Key Laboratory of Bio-Inspired Materials and Interfacial Science, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining Technology, Beijing 100083, China

*Corresponding author (email: wguo@iccas.ac.cn)

Abstract: In nature, the nanoscale ionic conductors, such as the protein ion channels and ion pumps on cell membranes, become the structural foundation of life process. Learning from these biological counterparts, scientists and engineers have constructed one-dimensional (1D) and two-dimensional (2D) artificial nanofluidic systems to control the ion transport on nanoscale and find various applications in, for example, electrokinetic energy conversion. In this review, we briefly summarized the development history and recent progress of the bio-inspired smart nanopores. The development direction for the next-generation bio-inspired nanofluidic systems goes to the reconstructed 2D layered materials, which provides large-scale, low-cost, and much more efficient manufacture technology. We also highlighted some recent progress in the application for energy conversion and storage.

Keywords: bio-inspired, 2D materials, ion transport, energy conversion, nanopore

doi: [10.1360/N032017-00011](https://doi.org/10.1360/N032017-00011)