

纳米孔道动电效应能量转换系统的前沿研究进展

杨 仙^{a,‡} 闵伶俐^{a,‡} 朱颖琳^a 曹留烜^c 谢彦博^d 侯 旭^{a, b*}

(^a厦门大学化学化工学院, 能源材料化学协同创新中心, 固体表面物理化学国家重点实验室 福建 厦门 361005;

^b厦门大学物理科学与技术学院, 厦门大学生物仿生及软物质研究院,

福建省柔性功能材料重点实验室 福建 厦门 361005;

^c厦门大学能源学院 福建 厦门 361005; ^d西北工业大学理学院 西安 710072)

摘 要 可再生清洁能源的开发和利用对人类社会的可持续发展具有重要意义。基于动电效应的纳米孔道能量转换系统将流体机械能转化为电能, 有望应用于微型电源部件、自驱动纳米机器、微机电体系等领域, 为清洁能源发电系统的开发提供了全新的选择。纳米孔道中的机械能-电能转换过程涉及固体孔道与流体界面间的相互作用, 合理设计孔道界面的微观结构, 对其进行化学修饰及探讨界面间的相互作用, 是提高能量转换效率和输出功率的关键。近年来, 随着纳米技术的迅猛发展及人们对界面物理化学的深入研究, 纳米孔道结构和纳流体发电体系能被更精准地设计和集成。本文主要介绍了基于动电效应的纳米孔道能量转换系统的基本概念, 重点关注了纳米孔道中动电效应的最新研究进展, 并对该领域进行了展望, 为纳米孔道动电效应能量转换系统、纳米发电机、自驱动纳米机器、可穿戴器件等领域的进一步发展和应用提供参考。

关键词 动电效应; 纳米孔道; 清洁能源; 能量转换

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2018)06-0613-12

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2018.06.170385

能源是影响人类生产和生活的重要因素。纵观人类社会发展的历程, 几乎都伴随着优质能源的出现和先进能源的使用。这些能源体系构成了人类生存和发展的基石^[1-2]。然而, 随着人类社会经济的快速发展, 人口数量急剧增加, 人们对能源的需求日益增强, 而传统的不可再生能源的储量却越来越少。这构成了目前全球所面临的能源危机问题。寻找和开发新的清洁能源(Clean energy), 对于突破这一难题、推动人类社会的可持续发展具有重要意义。上世纪中叶至今, 一系列可再生能源如太阳能、风能、核能和氢能等被人们开发利用。一些海洋国家也将目光瞄向了储量极其丰富的海洋能。因为海洋中蕴含着大量的可再生的清洁能源^[3]。能量如何从一种形式转换成另一种形式, 一直以来都是重要的科学问题。由于当前人们对于清洁能源的利用率极低, 人们迫切需要探索更高效的方法来提升能量转换效率^[4-5]。

向自然界学习是我们获取研究灵感的一条重要途径^[6]。自然界中的生物经过亿万年的进化, 几乎完成了智能操控的所有过程, 衍生出各类精巧的功能结构。值得注意的是一些生物能够将其生存环境中的能量进行转换、储存和利用。其中一个例子是电鳗, 出于捕猎和自卫的目的, 电鳗利用其细胞膜上蛋白质离子通道和离子泵能产生约600 V的高压电击^[7-8]。受生物细胞膜纳米孔的启发, 人工纳米孔的制备和应用逐渐成为人们研究的热点^[9-10]。其中, 人工纳米孔道动电效应能量转换体系因其结构简单, 能有效地将流体机械能转化为电能而吸引了人们的广泛关注^[11-12]。其中涉及的能量转换原理是: 当电

2017-10-27 收稿, 2017-12-04 修回, 2017-12-22 接受

国家自然科学基金(21673197, 11405143)、福建省自然科学基金计划资助项目(2018J06003)、青年海外高层次人才引进计划-第十二批“千人计划”青年项目、高等学校学科创新引智计划(B16029)的支持及中央高校基本科研专项资金(20720170050)资助

[‡]作者贡献等同

通讯联系人: 侯旭, 教授; Tel/Fax: 0592-2180937; E-mail: houxi@xmu.edu.cn; 研究方向: 仿生多尺度孔道系统

解质溶液在某种作用机制下通过纳米孔道时,阴阳离子在双电层内发生电荷分离,孔道内出现阴阳离子的非对称输运,进而在孔道中产生净电流(Streaming current)及在孔道两端产生动电势(Streaming potential),实现机械能与电能的转换^[13]。目前,该领域的相关研究主要集中在盐差发电和动电效应(Electrokinetics)能量转换两个方面。近年来,有关纳米孔道盐差发电的研究已经有相关文献论述^[2,14],本文则主要关注纳米孔道动电效应能量转换系统的基础概念及相关物理化学理论,重点介绍纳米孔道中动电效应的前沿研究进展,并对该领域的研究前景进行展望。

1 纳米孔道

根据长径比,纳米孔道一般分为纳米孔(Nanopores)和纳米通道(Nanochannels)^[15]。纳米孔的孔径在 1~100 nm 之间,其自身长度小于孔径;而纳米通道的长度远大于孔径^[15]。通常可选择生物材料、无机材料、有机材料或复合材料来制备人工纳米孔道^[16-21]。一般地,由于制备的原材料不同,相应的制备方法也有所不同。常见的制备纳米孔道的方法包括生物法^[22-24]、物理法^[25-29]、化学法^[30-32]和复合法^[33](图 1)。

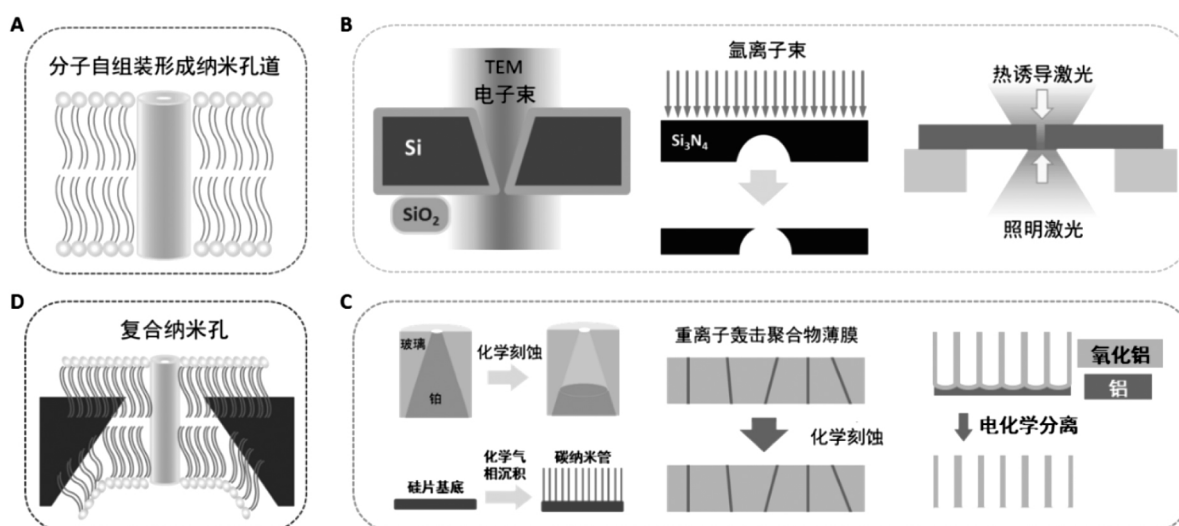


图 1 纳米孔道的制备方法^[10]。(A) 生物法制备纳米孔道: 磷脂双分子层上的人工纳米孔道。(B) 物理法制备纳米孔道: TEM 电子束制备硅纳米孔道,离子束在氮化硅膜上制备纳米孔道,热诱导激光制备纳米孔道。(C) 化学法制备纳米孔道: 化学刻蚀铂丝制备玻璃纳米孔道,化学气相沉积法制备碳纳米管,重离子轰击结合化学刻蚀法制备高分子聚合物纳米孔道,阳极氧化结合电化学剥离制备硅纳米孔道。(D) 复合纳米孔道

Fig. 1 Nanopores and nanochannels preparation methods^[10]. (A) Nanopores and nanochannels prepared by biological methods: the artificial nanopores and nanochannels building in lipid bilayers. (B) Nanopores and nanochannels prepared by physical methods: TEM electronic beam on a Si substrate, ion beam sculpting on Si_3N_4 membrane and heating laser on thermoplastic materials. (C) Nanopores and nanochannels prepared by chemical methods: chemical etching, chemical vapor deposition, heavy ion irradiation combined with chemical etching, anodic oxidation combined with electrochemical detachment. (D) Composit ed nanopores and nanochannels

1.1 生物法

生物细胞膜上的离子通道由特殊的跨膜蛋白质构成,能够对进出细胞的各类物质进行选择性的运输。受生物离子通道的启发,人们利用蛋白质或 DNA 等生物大分子在人工磷脂双分子层中制备出一系列仿生纳米孔道^[23-24,34-35]。例如,Burns 等^[36]制备了 DNA 人工纳米孔道,该孔道在结构上模拟了天然蛋白质孔道的双亲特性,孔隙携带了一个由小的化学烷基组成的外部疏水带,用以屏蔽电负性寡核苷酸主链,由此提供了一种设计和制备纳米孔道的新方法。

1.2 物理法

物理法制备纳米孔道主要包括 TEM 高能电子束轰击法制备硅纳米孔道^[37]、离子束法制备氮化硅纳米孔道以及热诱导激光法。其中,离子束刻蚀法最早由 Li 等^[25]提出,用以制备 Si_3N_4 等无机材料的纳米孔道。具体方法是用 3 keV 的 Ar^+ 离子束在 Si_3N_4 薄膜上进行连续光栅扫描,直至薄膜上刻蚀出纳米尺寸的孔道。

1.3 化学法

2004 年,White 小组^[38]利用电化学刻蚀毛细管中的铂丝制备出玻璃纳米孔,其制备过程如下:1) 将化学刻蚀后具有一定锥度的铂丝密封在玻璃毛细管中;2) 对密封有铂丝尖端的玻璃毛细管的一端进行打磨抛光,直至有几十纳米直径的铂丝暴露;3) 将抛光后的玻璃毛细管浸入到 CaCl_2 溶液中,对铂进行电化学刻蚀,从而得到具有一定锥度的纳米孔道。另一种常见的制备纳米孔道的化学方法是离子径迹刻蚀。该方法采用重离子辐照和径迹蚀刻技术在高分子材料上制备纳米孔道。同其它方法相比,离子径迹刻蚀法具有制备工艺简单、成本低、易于批量制备和加工等优势。例如,Apel^[39]对不同聚合物材料进行径迹刻蚀,设计和开发出了子弹型、雪茄型及沙漏型等不同形状的纳米孔道,这为进一步构筑结构多样的纳米孔道提供了研究基础。

1.4 复合法

复合法是指生物法、物理法及化学法等两种或多种制备方法的联合使用,目的是为了提高人工纳米孔道的性能或达到某一现实应用。例如,Liu 等^[33]将极短单壁碳纳米管置于磷脂双分子层中,构建了一种全新的 DNA 检测平台,由于结合了碳纳米管的众多独特性质,该检测平台可用于 DNA 损伤检测、纳米孔 DNA 测序及其他基于纳米孔道的相关应用。Hou 等^[40]结合离子化学径迹刻蚀法和离子溅射技术成功制备出非对称的金属-高分子聚合物纳米孔道。该方法可以根据不同传感器的尺寸要求,精确地调控纳米孔道的孔径。这种聚合物纳米孔道由于其良好的稳定性以及化学组成/结构的非对称特性,可用于开发更加复杂的智能纳米孔道系统。

对于上述不同方法制备出的纳米孔道,人们可对其进一步修饰改性,使其智能化或多功能化。常见的修饰改性方法包括溶液化学共价修饰^[41-43]、自组装修饰^[44-46]、等离子体修饰^[47-49]、化学无电沉积^[50]、离子溅射沉积^[40]及电子束蒸镀^[51]等。而对于人工纳米孔道的性质方面,值得注意的是一些固体纳米孔道所具备的离子整流特性和离子选择性。离子整流(Ion current rectification)是非对称的纳米孔道或纳米尺度的毛细管所形成的类似二极管的电流-电压曲线(图 2)。这样,通过在纳米系统的几何空间或化学组成上引入非对称设计,能控制离子运输的优先方向^[52]。离子选择性(Ion selectivity)是纳米孔道对离子运输的又一重要特性,指在孔壁带电的纳米孔道中,反离子比共离子优先被运输的现象^[53-54]。离子选择性能使纳米孔道起到离子过滤器的作用。

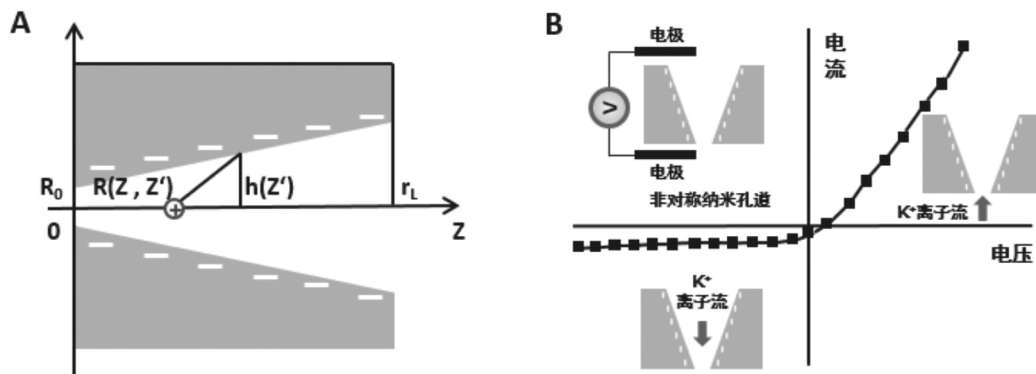


图 2 非对称纳米孔道及电势分布 (A) 及非对称纳米孔道的离子整流性 (B)^[52]

Fig. 2 Asymmetric nanopores and nanochannels with their potential distribution (A) and the ion rectification of asymmetric nanopores and nanochannels (B)^[52]

2 基于动电效应的纳米孔道能量转换系统

近年来,随着纳米技术的迅猛发展,纳米孔道结构和纳流体发电体系能被更精准地设计和集成。其中,基于固体纳米孔道的动电能转换体系因其结构简单,理论上能高效地将流体机械能转换为电能,而引起了人们的广泛关注。动电效应是指当外部压力驱动电解质溶液通过带有净电荷的纳米孔道时,阴阳离子在双电层内发生电荷分离,在孔道内出现阴阳离子的非对称运输,这时会产生动电流和动电压^[13,55-56]。当动电流通过外部负载电阻器时,能够从流体系统中收集能量。因此,基于动电效应的纳米孔道能量转换系统为实现流体机械能转换为电能提供了全新的选择。下面就其中涉及的关键机理和过程进行详细介绍。

2.1 双电层

电解质溶液在热运动和静电相互作用下,溶液中与固体表面离子电荷相反的离子只有一部分紧密地排列在固体表面上,而另一部分离子从紧密层逐渐扩散到本体溶液中,同种电荷离子由于静电排斥而远离带电表面,使离子在固液界面之间建立了一定的分布平衡,形成了包括紧密层和扩散层两部分的双电层结构(图3)^[57]。双电层被认为是动电现象产生的本质。

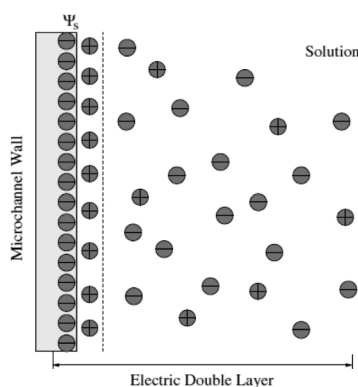


图3 双电层理论^[57]

Fig. 3 Electric double layer theory^[57]

2.2 动电效应能量转换

从双电层的概念可以看出,固体带电表面是动电效应产生的基础。如图4所示,当带有负电荷的纳米孔道处于电解质溶液中,将在溶液中产生静电场。由于纳米孔道内壁电荷与溶液离子的静电相互作用,孔道壁附近会形成双电层结构。当压力驱动电解质流体通过带有净电荷的纳米孔道时,双电层中的静电荷会沿着顺流方向运动,形成动电流。同时由于离子或电荷的累积在纳米孔道两端产生动电势^[55],从而为实现能量的转换与输出提供了可能。

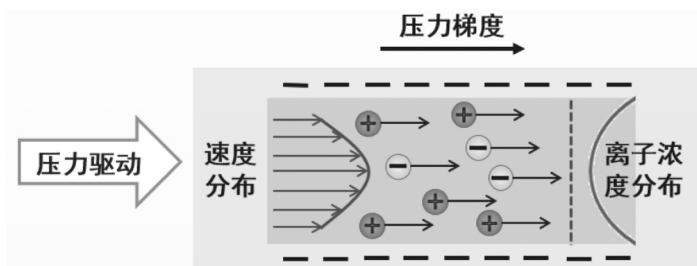


图4 动电效应能量转换示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the electrokinetic energy conversion

2.3 动电流与动电势

在电场作用下, 固体表面与电解质溶液之间发生动电现象时, 移动的切动面(或称为滑动面)为AB面, 相对运动边界处与溶液本体之间的电势差称为 ζ 电势。当外部压力驱动流体通过孔道时, 会产生动电流 I_s ^[58-62], 其计算方法如式(1)所示:

$$I_s = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon_r}{\eta l} \Delta P \zeta \quad (1)$$

式中 ΔP 为纳米孔道两端的压差, ε_0 、 ε_r 和 η 分别指电解质溶液的介电常数和粘度, l 和 A 分别是孔道的长度和截面积。沿孔轴方向电荷极化产生电场时, 将会在相反方向引起导通电流 I_c (式(2)):

$$I_c = A\sigma \frac{V_s}{l} \quad (2)$$

式中 σ 是溶液的电导率, V_s 是孔道的电势差。当达到稳态时, 通过孔道的净电流为零, 即 $I_c + I_s = 0$ 。此时, 孔道的电势差如式(3)所示:

$$V_s = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{\sigma\eta} \Delta P \zeta \quad (3)$$

2.4 输出功率与能量转换效率

输出功率及能量转换效率是评估一个能量转换系统是否适用于实际应用的两个重要参数^[59]。当动电流通过外部负载电阻 R_{ext} 时, 可以从流体系统中收集能量, 因而该系统可以看作一种纳米流体电池, 其最大输出功率可以用式(4)表示:

$$P_{ext\ max} = \frac{1}{4} V_s I_s = \left(\frac{\Delta P \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \right)^2 \frac{A}{4\sigma l} \quad (4)$$

电池的输入能量是压差 ΔP 与溶液流速 Q 的乘积, 如式(5)所示:

$$P_{hydro} = \Delta P Q = \frac{(\Delta P)^2}{R_h} = \frac{(\Delta P)^2 A^2}{8\pi\eta l} \quad (5)$$

式中 Q 为电解质溶液流速, R_h 为通道的流动阻力, $R_h = \frac{8\pi\eta l}{A^2}$ 。

动电效应能量转换效率(E_{eff})是输出功率 $P_{ext\ max}$ 与输入能量 P_{hydro} 的比值, 其表达式如式(6)所示:

$$E_{eff} = \frac{P_{ext\ max}}{P_{hydro}} = \frac{\frac{1}{4} V_s I_s}{\Delta P \cdot Q} \quad (6)$$

2.5 提高能量转换效率的方法

基于扩散层内泊松-玻尔兹曼描述的静电学以及纳维叶-斯托克斯对流体的描述, 能计算出具有不同几何构型的纳米流体器件的动电响应特性, 从而构建相关理论模型。例如, Van der Heyden等^[63-64]据此成功分析了充满单价离子电解质溶液、孔道壁带有净电荷的狭缝状纳米孔道的能量转换效率。他们认为, 提高动电效应能量转换效率主要有以下方法:

双电层重叠: 孔道呈现完全的离子选择性, 孔道壁上存在的净电荷会使反离子聚集在表面形成双电层, 当外部压力驱动流体通过纳米孔道时, 双电层中的静电荷会沿着顺流方向运动产生动电流。在双电层以外, 当液体流动时, 扩散至本体溶液中的反离子和共离子会同时沿着相同方向运动, 这部分离子对总电流产生的贡献将相互抵消。而当孔径足够小, 以至于孔道内的双电层发生重叠时, 孔道内由于静电相互作用存在大量的反离子, 几乎不存在共离子, 此时能量转换效率将达到最高。

降低反离子的扩散系数: Van der Hayden等^[63]利用等效电路参数计算纳米流体系统的动电转换效率。在等效电路中连接负载电阻时, 负载电阻的比率 $\alpha = (S_{str}^2 / q_{ch}) g_{ch}$ 最大时, 能量转换效率最高。因而电导 g_{ch} 越小, 能量转换效率越高。由于电导是抗衡离子的扩散系数和粘度的乘积, 与扩散系数成比例。因此, 系统中抗衡离子的扩散系数越小, 能量转换效率越高。

泊松-玻尔兹曼描述的双电层: 当双电层重叠时, 能量转换效率依赖于通道高度与Gouy-Chapman长度的比值, 通过优化该比值大小能提高动电效应能量转换效率。

3 纳米孔道动电效应的研究历史

早在 50 多年前, Osterle 小组^[65, 67]、Burgreen 和 Nakache^[66] 便提出了基于动电效应的能量转换系统的概念。然而, 在相当长的时间内, 并未引起人们的足够重视。直到 20 世纪, 在能源危机的驱动下, 人们迫切地需要寻求清洁的新能源以及高效的能量转换系统, 使得基于动电效应的微/纳流体器件的能量转换体系方面的研究越来越多。纳米流体发电体系具有结构简单等优势: 仅需要一个表面带电的纳米尺度的孔道, 电解质溶液及压力梯度便能实现动能与电能之间的转换, 而不像传统发电方式一样把大量能量消耗于驱动大型机械转动部件中。自 2000 年以来, 科研人员相继在该领域开展了系列研究工作 (图 5) 取得了重要研究成果, 这为推动基于动电效应的能量转换系统的实际应用奠定了基础, 下面就此详叙。

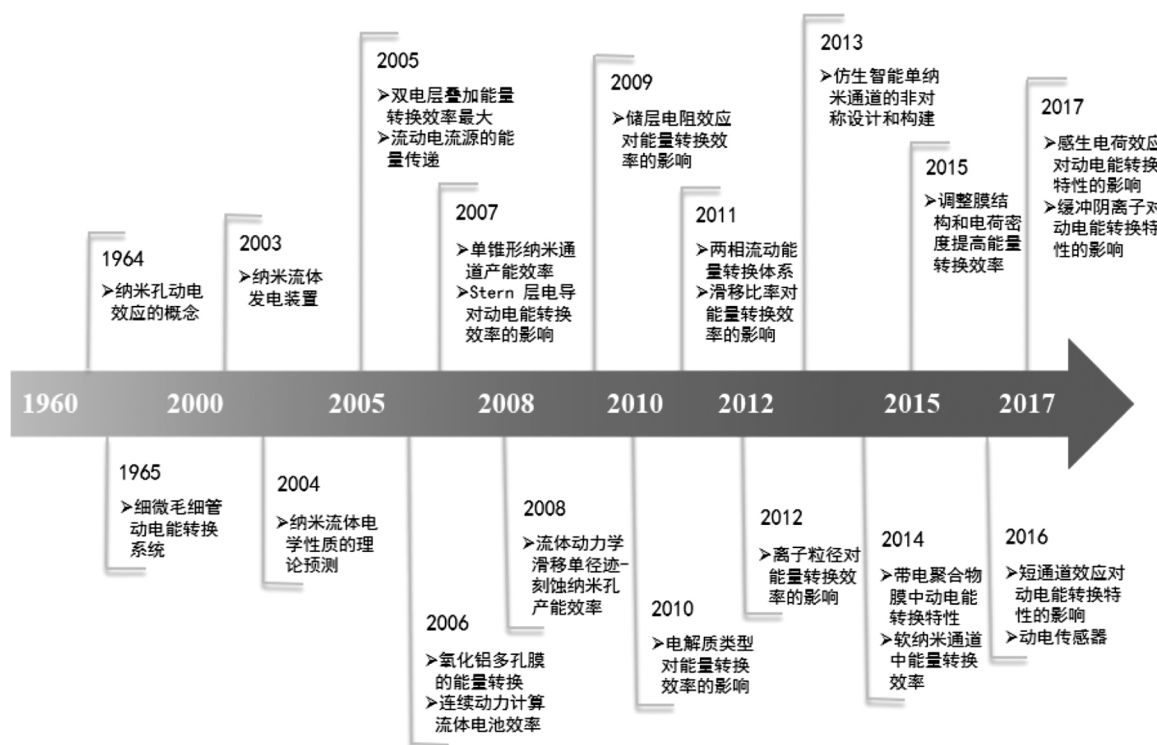


图 5 基于动电效应的纳米孔道能量转换系统的研究历程

Fig. 5 The research history of the nanopores and nanochannels based electrokinetic energy conversion systems

Yang 等^[57] 于 2003 年首次提出了基于动电流和动电势的纳米流体电池的概念, 他们利用多孔玻璃过滤膜获得了 $1 \sim 2 \mu\text{A}$ 的电流, 能量转换效率为 0.01%。2004 年, Daiguji 等^[5] 在理论上探究了高 30 nm、长 5 μm 带电纳米通道内的离子运输, 认为能量转换效率是离子浓度的函数。当电荷密度为 $-5 \text{ mC}/\text{m}^2$ 时, 能量转换效率最大能达到 4%。2005 年, Van der Heyden 等^[4] 对通道高度仅为 70 nm 的矩形 SiO_2 纳米通道中的动电流进行了研究。实验结果表明, 动电流与施加压力成正比。此外, 他们还发现当双电层叠加时, 能量转换效率最大。同年, Olthuis 等^[59] 研究了流动电流源的能量传递, 该工作不仅从理论上对内部和外部电流以及动电势的起因和振幅进行了详细的探究, 还给出了流体动力学输入能量及电池能量转换效率的表达式。

2006 年, Daiguji 等^[68] 通过使用连续动力理论计算出了纳米流体电池的效率。实验结果表明, 在最高能量转换效率下, 本体离子浓度依赖于通道高度和表面电荷密度。同年, Van der Heyden 等^[63] 就通道尺寸、表面电荷密度以及反离子类型对动电能转换效率的影响进行了理论分析。他们根据两端流体装置的线性动电响应特性, 推导出能量转换效率的表达式。基于泊松-玻尔兹曼 (Poisson-Boltzmann, PB) 方

程描述的静电学以及纳维叶-斯托克斯(Navier-Stokes)方程对流体的描述,计算出了狭缝状纳米通道的动电特性。他们预测,较低的盐浓度有利于获得较高的能量转换效率。若进一步优化动电能转换器件的相关条件参数,能量转换效率可达12%。此外, Lu等^[69]对纳米多孔膜的能量转换进行了实验探究及相关分析。当电解质浓度低于某一临界值时,动电势稳定在饱和值不变,而超过该阈值时,动电势随着电解质浓度的升高而急剧减弱。能量转换效率随表面电荷密度的增加及电解质浓度的降低而升高。对于孔径为200 nm的氧化铝膜(膜直径为2.1 cm以及膜厚为60 μm)中,最大能量转换效率为0.77%,而对于孔径为20 nm的氧化铝膜,可获得最大输出功率为18 μW。2007年, Van der Heyden等^[64]使用相同的系统对纳米流体发电效率进行了研究。该工作主要探究了通道高度和盐浓度两个参数对能量转换效率的影响,认为较低的盐浓度条件下可获得较高输出功率(高度为490 nm的单通道,功率可达到240 pW)以及较高的能量转换效率(高度为75 nm的通道,能量转换效率可达到3.2%)。

2008年, Xie等^[13]通过测量动电流和电导探究了单径迹-刻蚀纳米孔中的发电效率。实验结果表明,能量转换效率和输出功率均依赖于电解质浓度和孔尺寸。纳米孔道的半径为31 nm时,能量转换效率最高能达到5%,并能获得较高的输出功率。2009年, Chang和 Yang^[70]在考虑储层电阻和浓度极化效应时,对极短的纳米流体通道中的动电能转换进行了理论分析和数值探究。基于改进的 Onsager 相互关系和 PB 模型,提出了一种动电能转换的理论模型,以强调储层电阻效应对动电能转换的重要性。当通道电阻小于储层电阻时,转换效率和输出功率均会降低,特别是对于电解质浓度较低、表面电荷密度较高及长度较短的纳米通道,这种现象更为明显。同年, Wang和 Kang^[71]首次提出了一种新的数学模型研究电化学机械能转换效率,该模型涵盖基本控制方程、界面上的化学平衡模型、电粘性模型及能量转换效率计算公式等,为纳米流体发电装置的设计和优化提供了指导。

2010年, Chein等^[72]利用带电的纳米尺度的毛细管,依据电解质类型对动电能量转换的影响进行了理论分析。研究表明,表面电荷密度、电解质浓度及离子价态是影响动电能转换效率的重要参数。当毛细管带正电时,对于1-1型电解液(KCl)、2-1型电解液(CaCl₂)、3-1型电解液(LaCl₃),动电能转换性能(最大效率、上升压力和流动电位)大致相同。而对于带负电荷的毛细管,随着反离子价态的升高,能量转换性能显著降低。2011年, Xie等^[73]提出了一种两相流动能量转换体系,通过注入气泡,动电流和电阻均增加。与单相流相比,注入气泡后系统的最大输出功率提高了74倍,能量转换效率提高了163倍。2012年, Gillespie^[74]发现在纳米流体通道的液-固界面处,粒径较大的离子可以显著提高能量转换效率,例如当将离子粒径从0.3 nm增加到1.5 nm时,能量转换效率从50%提高到70%。

2014年, Chanda等^[75]对软纳米通道中的动电势和电黏性效应进行了研究。他们将软纳米通道与刚性纳米通道的结果进行对比,发现软纳米通道的电化学能量转换效率比刚性纳米通道高几倍。Haldrup等^[76]则研究了基于硝酸纤维素和磺化聚苯乙烯的共混物的带电聚合物膜中动电能转换特性。该膜的主要特征在于中等的离子交换容量和平均孔径为11 nm的多孔结构,具有高离子选择性和流体动力学滑移,预测能量转换效率最高可达46%。2015年, Bakli和 Chakraborty^[77]提出了纳米流体装置的固有润湿性、表面电荷和动电能转换特性的平衡耦合。揭示出表面电荷和界面滑移之间的关系对调制纳米流体的能量转换的重要性。2015年, Haldrup等^[78]首次就带电聚合物膜的孔径和孔壁电荷密度对动电能转换效率的影响进行了实验探究。聚合物膜中的磺化聚苯乙烯可用作牺牲孔产生介质来调控孔径和膜孔隙度,而孔径和膜孔隙度又显著影响膜的传输性质,动电能转换效率可达35%。

2016年, Arki等^[79]提出了一种基于动电流和动电势的动电传感器/变换器,它可用于检测化学品、药物或生物标记物的吸收。虽然这种无电源传感器动电能转换效率并不高,但仍能与现有的能量收集方法的能量转换效率相当。Zhang等^[80]通过理论预测到短通道效应会使纳米孔道中的离子运输行为与纳米通道中明显不同。他们系统地研究了电阻、流体阻抗及流动电导这些表征纳米孔道动电转换效率的重要参数。结果表明,在适当的电解质浓度下,动电能转换效率将进一步提高,同时纳米孔道边缘形状也是一个影响因素。他们预测,通过采用光滑的孔壁,在高盐浓度下,能量转换效率将达到9%。2017年, Mei等^[81]首次探究了纳米通道中缓冲阴离子的影响。当缓冲阴离子被引入到电解质流体中,纳米通道中的双电层高度叠加时,能显著提高最大输出功率以及能量转换效率,与没有缓冲阴离子的情况相

比,使用缓冲阴离子后动电性能可提高1.5~26倍。

综上所述,纳米孔道动电效应能量转换系统理论计算所获得的能量转换效率较高,而实验所得的实际值往往比较低,这就限制了其广泛的实际应用。通过合理设计孔道界面的微观结构及优化系统结构能提高能量转换效率,其中一个典型的例子是界面流体力学滑移的构建。在界面滑移理论提出之前,相关研究是建立在流体与孔道壁不滑移的情况,即假定流体在固体界面处是静止的。随着研究的深入,人们发现流体与固体表面之间也存在非零的相对运动,即沿固体表面可能发生流体动力学滑移^[82]。界面滑移一般优先发生在非常光滑或者较疏水的表面上,滑移长度通常在0~100 nm,其中0 nm指界面无滑移。在纳米孔道流体动力学滑移情况下,通过增加反离子的平流及降低固液界面之间的消耗损失,可提高动电能转换体系的效率。

众多的理论研究预测了界面滑移能提高动电效应能量转换效率。比如2007年,Pennathur等^[83]预测了对于具有高的表面电势、通道直径为100 nm的圆柱形通道,滑移长度为6.5 nm时,可实现35%的能量转换效率。2008年,Ren等^[82]在理论上分析了纳米流体通道中的流体力学滑移对动电能转换效率的影响。他们推测,通过增加滑移长度,能量转换效率会显著增强,其机理是流体阻抗的降低和流动传导的增加。对于几十纳米的中度滑移长度,纳米流体装置的效率接近40%,而对于具有超长滑移长度的碳纳米管,预测其能量转换效率可超过70%。2008年,Davidson和Xuan^[84]基于热-电-流体动力学模型,对具有5 nm滑移长度的纳米流体装置的能量转换效率进行了预测,理论能量转换效率可达30%。2011年,Chang和Yang^[85]在理论上证明了当滑移比率,即滑移长度与通道高度的比值大于0.7时,能量转换效率可大幅提高至40%。2013年,Yan等^[86]利用数值模拟研究了具有滑移的圆柱形纳米孔道中的能量转换机制。他们认为对于具有较大滑移长度的带电纳米孔道,能量转换效率可高达35%。

总之,界面层流体动力学滑移使得通道内壁对电荷运输的阻滞效应降低,同时随着滑移长度的增加,系统输出的动电流增强。因此,纳米孔道中的界面流体力学滑移被认为是提高流体发电装置的能量转换效率的一条有效的途径。

4 结论与展望

能源是影响人类经济发展和生活质量的重要因素,寻找和开发清洁能源对实现人类社会的可持续发展无疑具有重大意义。近年来,基于动电效应的纳米孔道能量转换系统因其结构简单,可以有效地将流体机械能转化为电能,吸引了研究者的广泛关注。传统的发电方式,在能量转换过程中往往要耗费大量能量来转动大型机械部件,而纳米孔道能量转换体系结构简单,仅需要一个表面带电的纳米孔道、电解质溶液及压力梯度,就能实现动能和电能之间的转化,且不产生新的环境问题,清洁环保。

然而,大量研究显示,基于动电效应的纳米孔道能源转换体系实际能达到的能量转换效率比较低,这限制了其作为电源装置等的广泛应用。新模型的建立及多相界面之间相互作用机理的深入研究,对于进一步提高孔道能源转换体系实际的转换功率和效率至关重要。未来通过对纳米孔道进行更精细的结构优化、表面化学修饰、界面流体力学滑移的构建以及对其他相关流体运输重要的核心条件的准确调控,对于突破传统固液界面限制下的低转换效率和输出功率的瓶颈,完成微纳米尺度孔道下的高效能源转换体系的优化、开发与集成,实现电源的小/微型化和集成化提供了可能。这也将进一步推动海水机械能-电能转换系统、自驱动纳米机器、微机电体系、可穿戴器件、压力驱动微型器件、环保与新能源技术等方面的自供电系统等便携式设备的研发和实际应用。

参 考 文 献

- [1] Lindley D. The Energy Should Always Work Twice[J]. *Nature* 2009, **458**(7235): 138-141.
- [2] GUO Wei, JIANG Lei. Energy Harvesting with Bio-Inspired Synthetic Nanochannels[J]. *Sci China(Chem)* 2011, (8): 1257-1270(in Chinese).
- [3] Loeb S, Norman R S. Osmotic Power Plants[J]. *Science* 1975, **189**(4203): 654-655.

- [4] Van Der Heyden F H J, Stein D, Dekker C. Streaming Currents in a Single Nanofluidic Channel [J]. *Phys Rev Lett* 2005, **95**(11): 116104-116107.
- [5] Daigneji H, Yang P D, Szeri A J *et al.* Electrochemomechanical Energy Conversion in Nanofluidic Channels [J]. *Nano Lett*, 2004 **4**(12): 2315-2321.
- [6] Sheng Z Z, Liu X, Min L L *et al.* Bioinspired Approaches for Medical Devices [J]. *Chinese Chem Lett* 2017 **28**(6): 1131-1134.
- [7] Catania K. The Shocking Predatory Strike of the Electric Eel [J]. *Science* 2014 **346**(6214): 1231-1234.
- [8] Traeger L L, Sabat G, Barrett-Wilt G A *et al.* A Tail of Two Voltages: Proteomic Comparison of the Three Electric Organs of the Electric Eel [J]. *Sci Adv* 2017 **3**: e1700523.
- [9] Hou X. Smart Gating Multi-Scale Pore/Channel-Based Membranes [J]. *Adv Mater* 2016 **28**(33): 7049-7064.
- [10] Hou X, Guo W, Jiang L. Biomimetic Smart Nanopores and Nanochannels [J]. *Chem Soc Rev* 2011 **40**(5): 2385-2401.
- [11] Zaino L P, Conteno N M, Branagan S P *et al.* Coupled Electrokinetic Transport and Electron Transfer at Annular Nanoband Electrodes Embedded in Cylindrical Nanopores [J]. *ChemElectroChem* 2014 **1**(9): 1570-1576.
- [12] Yeh H C, Wang M, Chang C C *et al.* Fundamentals and Modeling of Electrokinetic Transport in Nanochannels [J]. *Isr J Chem* 2014 **54**(11/12): 1533-1555.
- [13] Xie Y B, Wang X, Xue J *et al.* Electric Energy Generation in Single Track-etched Nanopores [J]. *Appl Phys Lett* 2008 **93**(16): 163116.
- [14] Jia Z, Wang B, Song S *et al.* Blue Energy: Current Technologies for Sustainable Power Generation from Water Salinity Gradient [J]. *Renew Sustain Energy Rev* 2014 **31**: 91-100.
- [15] HOU Xu, JIANG Lei. Recent Studies of Biomimetic Smart Single Nanochannels [J]. *Physics* 2011 **40**(5): 304-310 (in Chinese).
- 侯旭, 江雷. 仿生智能单纳米通道的研究进展 [J]. *物理* 2011 **40**(5): 304-310.
- [16] Jung W, Kim J, Kim S *et al.* A Novel Fabrication of 3.6 nm High Graphene Nanochannels for Ultrafast Ion Transport [J]. *Adv Mater* 2017 **29**(17): 1605854.
- [17] Ying C F, Zhang Y C, Feng Y X *et al.* 3D Nanopore Shape Control by Current-stimulus Dielectric Breakdown [J]. *Appl Phys Lett* 2016 **109**(6): 063105.
- [18] Xiao K, Wen L, Jiang L. Biomimetic Solid-State Nanochannels: From Fundamental Research to Practical Applications [J]. *Small* 2016 **12**(21): 2810-2831.
- [19] Suk M E, Aluru N R. Ion Transport in Sub-5-nm Graphene Nanopores [J]. *J Chem Phys* 2014 **140**(8): 084707.
- [20] Lv W, Liu S, Li X *et al.* Spatial Blockage of Ionic Current for Electrophoretic Translocation of DNA Through a Graphene Nanopore [J]. *Electrophoresis* 2014 **35**(8): 1144-1151.
- [21] Qiu W Z, Lv Y, Du Y *et al.* Composite Nanofiltration Membranes *via* the Co-deposition and Cross-linking of Catechol/Polyethylenimine [J]. *RSC Adv* 2016 **6**: 34096-341020.
- [22] Zhuang T, Tamm L K. Control of the Conductance of Engineered Protein Nanopores Through Concerted Loop Motions [J]. *Angew Chem* 2014 **126**(23): 6007-6012.
- [23] Bell N A W, Keyser U F. Nanopores Formed by DNA Origami: A Review [J]. *FEBS Lett* 2014 **588**(19): 3564-3570.
- [24] Kowalczyk S W, Blosser T R, Dekker C. Biomimetic Nanopores: Learning from and about Nature [J]. *Trends Biotechnol*, 2011 **29**(12): 607-614.
- [25] Li J, Stein D, McMullan C *et al.* Ion Beam Sculpting on the Nanoscale [J]. *Nature* 2001 **412**: 166-169.
- [26] Fox D S, Maguire P, Zhou Y *et al.* Sub-5 nm Graphene Nanopore Fabrication by Nitrogen Ion Etching Induced by a Low-energy Electron Beam [J]. *Nanotechnology* 2016 **27**(19): 195302.
- [27] Goyal G, Lee Y B, Darvish A *et al.* Hydrophilic and Size-controlled Graphene Nanopores for Protein Detection [J]. *Nanotechnology* 2016 **27**(49): 495301.
- [28] Choi S S, Park M J, Yamaguchi T *et al.* Fabrication of Nanopore on Electron Beam Induced Membrane for Single Molecule Analysis [J]. *ECS Trans* 2016 **75**(16): 281-287.
- [29] Liebes-Peer Y, Bandalo V, Sökmen Ü *et al.* Fabrication of Nanopores in Multi-layered Silicon-based Membranes Using Focused Electron Beam Induced Etching with XeF₂ Gas [J]. *Microchim Acta* 2016 **183**(3): 987-994.
- [30] Yuan J H, He F Y, And D C S *et al.* A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane [J]. *Chem Mater* 2004 **16**(10): 1841-1844.
- [31] Burham N, Hamzah A A, Yunas J *et al.* Electrochemically Etched Nanoporous Silicon Membrane for Separation of Biological Molecules in Mixture [J]. *J Micromech Microeng* 2017 **27**(7): 075021.
- [32] Huh D, Mills K L, Zhu X *et al.* Tuneable Elastomeric Nanochannels for Nanofluidic Manipulation [J]. *Nat Mater* 2007 **6**(6): 424-428.

- [33] Liu L ,Yang C ,Zhao K *et al.* Ultrashort Single-walled Carbon Nanotubes in a Lipid Bilayer as a New Nanopore Sensor[J]. *Nat Commun* 2013 **4**: 2989.
- [34] Branton D ,Deamer D W ,Marziali A *et al.* The Potential and Challenges of Nanopore Sequencing[J]. *Nat Biotech* 2008 , **26**(10) : 1146-1153.
- [35] Kang X F ,Cheley S ,Rice-Ficht A C *et al.* A Storable Encapsulated Bilayer Chip Containing a Single Protein Nanopore [J]. *J Am Chem Soc* 2007 **129**(15) : 4701-4705.
- [36] Burns J R ,Stulz E ,Howorka S. Self-Assembled DNA Nanopores that Span Lipid Bilayers [J]. *Nano Lett* 2013 **13**(6) : 2351-2356.
- [37] Chen Q ,Wang Y F ,Deng T ,*et al.* SEM-induced Shrinkage and Site-selective Modification of Single-Crystal Silicon Nanopores [J]. *Nanotechnology* 2017 **28**(30) : 305301.
- [38] Zhang B ,Zhang A ,White H S. The Nanopore Electrode [J]. *Anal Chem* 2004 **76**(21) : 6229-6238.
- [39] Apel P. Track Etching Technique in Membrane Technology [J]. *Radiat Meas* 2001 **34**(1) : 559-566.
- [40] Hou X ,Dong H ,Zhu D *et al.* Fabrication of Stable Single Nanochannels with Controllable Ionic Rectification [J]. *Small* , 2010 **6**(3) : 361-365.
- [41] Xia F ,Guo W ,Mao Y *et al.* Gating of Single Synthetic Nanopores by Proton-Driven DNA Molecular Motors [J]. *J Am Chem Soc* 2008 **130**(26) : 8345-8350.
- [42] Vlassioug I ,Siwy Z S. Nanofluidic Diode [J]. *Nano Lett* 2007 **7**(3) : 552-556.
- [43] Cai S L ,Zhang L X ,Zhang K *et al.* A Single Glass Conical Nanopore Channel Modified with 6-Carboxymethyl-chitosan to Study the Binding of Bovine Serum Albumin due to Hydrophobic and Hydrophilic Interactions [J]. *Microchim Acta* 2016 , **183**(3) : 981-986.
- [44] Ali M ,Yameen B ,Neumann R ,*et al.* Biosensing and Supramolecular Bioconjugation in Single Conical Polymer Nanochannels. Facile Incorporation of Biorecognition Elements into Nanoconfined Geometries [J]. *J Am Chem Soc* 2008 , **130**(48) : 16351-16357.
- [45] Pérez-Mitta G ,Burr L ,Tuninetti J S ,*et al.* Noncovalent Functionalization of Solid-state Nanopores *via* Self-assembly of Amphipols [J]. *Nanoscale* 2016 **8**(3) : 1470-1478.
- [46] Ali M ,Yameen B ,Cervera J ,*et al.* Layer-by-layer Assembly of Polyelectrolytes into Ionic Current Rectifying Solid-state Nanopores: Insights from Theory and Experiment [J]. *J Am Chem Soc* 2010 **132**(24) : 8338-8348.
- [47] Hou X ,Liu Y ,Dong H ,*et al.* A pH-gating Ionic Transport Nanodevice: Asymmetric Chemical Modification of Single Nanochannels [J]. *Adv Mater* 2010 **22**(22) : 2440-2443.
- [48] Chen Y C ,Xie R ,Yang M ,*et al.* Gating Characteristics of Thermo-Responsive Membranes with Grafted Linear and Crosslinked Poly(*N*-isopropylacrylamide) Gates [J]. *Chem Eng Technol* 2010 **32**(4) : 622-631.
- [49] Tero R ,Yamashita R ,Hashizume H *et al.* Nanopore Formation Process in Artificial Cell Membrane Induced by Plasma-generated Reactive Oxygen Species [J]. *Arch Biochem Biophys* 2016 **605**: 26-33.
- [50] Guo W ,Xia H ,Xia F *et al.* Current Rectification in Temperature-Responsive Single Nanopores [J]. *Chem Phys Chem* , 2010 **11**(4) : 859-864.
- [51] Kalman E B ,Sudre O ,Vlassioug I ,*et al.* Control of Ionic Transport Through Gated Single Conical Nanopores [J]. *Anal Bioanal Chem* 2009 **394**(2) : 413-419.
- [52] Siwy Z S. Ion-Current Rectification in Nanopores and Nanotubes with Broken Symmetry [J]. *Adv Funct Mater* 2006 **16** (6) : 735-746.
- [53] Dekker C. Solid-state Nanopores [J]. *Nat Nanotechnol* 2007 **2**(4) : 209-215.
- [54] Vlassioug I ,Smirnov S ,Siwy Z. Ionic Selectivity of Single Nanochannels [J]. *Nano Lett* 2008 **8**(7) : 1978-1985.
- [55] Levine S ,Marriott J R ,Neale G *et al.* Theory of Electrokinetic Flow in Fine Cylindrical Capillaries at High Zeta-potentials [J]. *J Colloid Interface Sci* ,1975 **52**(1) : 136-149.
- [56] Ai Y ,Qian S. Direct Numerical Simulation of Electrokinetic Translocation of a Cylindrical Particle Through a Nanopore Using a Poisson Boltzmann Approach [J]. *Electrophoresis* 2011 **32**(9) : 996-1005.
- [57] Yang J ,Lu F ,Kostiuk L W ,*et al.* Electrokinetic Microchannel Battery by Means of Electrokinetic and Microfluidic Phenomena [J]. *J Micromech Microeng* 2003 **13**(6) : 963-970.
- [58] Olthuis W ,Schippers B ,Eijkel J *et al.* Energy from Streaming Current and Potential [J]. *Sens Actuators B* 2005 **111**: 385-389.
- [59] Fievet P ,Sbaï M ,Szymczyk A *et al.* Determining the ζ -Potential of Plane Membranes from Tangential Streaming Potential Measurements: Effect of the Membrane Body Conductance [J]. *J Membr Sci* 2003 **226**(1) : 227-236.
- [60] Yaroshchuk A ,Ribitsch V. Role of Channel Wall Conductance in the Determination of ζ -Potential from Electrokinetic Measurements [J]. *Langmuir* 2002 **18**(6) : 2036-2038.

- [61] Werner C ,Zimmermann R ,Kratzmüller T. Streaming Potential and Streaming Current Measurements at Planar Solid/Liquid Interfaces for Simultaneous Determination of Zeta Potential and Surface Conductivity [J]. *Colloids Surf A* 2001 ,**192**(1/2/3) : 205-213.
- [62] Xuan X ,Li D. Analysis of Electrokinetic Flow in Microfluidic Networks [J]. *J Micromech Microeng* 2003 ,**14**(2) : 290-298.
- [63] Heyden F H J V D ,Bonthuis D J ,Stein D *et al.* Electrokinetic Energy Conversion Efficiency in Nanofluidic Channels [J]. *Nano Lett* 2006 **6**(10) : 2232-2237.
- [64] Heyden F H J V D ,Bonthuis D J ,Stein D *et al.* Power Generation by Pressure-Driven Transport of Ions in Nanofluidic Channels [J]. *Nano Lett* 2007 **7**(4) : 1022-1025.
- [65] Osterle J F. Electrokinetic Energy Conversion [J]. *J Appl Mech* ,1964 **31**(2) : 161-164.
- [66] Burgreen D ,Nakache F R. Efficiency of Pumping and Power Generation in Ultrafine Electrokinetic Systems [J]. *J Appl Mech* ,1965 **32**(3) : 675-679.
- [67] Morrison Jr F A ,Osterle J F. Electrokinetic Energy Conversion in Ultrafine Capillaries [J]. *J Chem Phys* ,1965 **43**(6) : 2111-2115.
- [68] Daiguji H ,Oka Y ,Adachi T *et al.* Theoretical Study on the Efficiency of Nanofluidic Batteries [J]. *Electrochem Commun* , 2006 **8**(11) : 1796-1800.
- [69] Lu M C ,Sayanarayana S ,Karnik R *et al.* A Mechanical-electrokinetic Battery Using a Nano-porous Membrane [J]. *J Micromech Microeng* 2006 **16**(4) : 667-675.
- [70] Chang C C ,Yang R J. Electrokinetic Energy Conversion in Micrometer-length Nanofluidic Channels [J]. *Microfluidics Nanofluidics* 2009 **9**(2/3) : 225-241.
- [71] Wang M ,Kang Q. Electrochemomechanical Energy Conversion Efficiency in Silica Nanochannels [J]. *Microfluidics Nanofluidics* 2010 **9**(2/3) : 181-190.
- [72] Chein R ,Tsai K ,Yeh L. Analysis of Effect of Electrolyte Types on Electrokinetic Energy Conversion in Nanoscale Capillaries [J]. *Electrophoresis* 2010 **31**(3) : 535-545.
- [73] Xie Y B ,Sherwood J D ,Shui L *et al.* Strong Enhancement of Streaming Current Power by Application of Two Phase Flow [J]. *Lab Chip* 2011 **11**(23) : 4006-4011.
- [74] Gillespie D. High Energy Conversion Efficiency in Nanofluidic Channels [J]. *Nano Lett* 2012 **12**(3) : 1410-1416.
- [75] Chanda S ,Sinha S ,Das S. Streaming Potential and Electroviscous Effects in Soft Nanochannels: Towards Designing More Efficient Nanofluidic Electrochemomechanical Energy Converters [J]. *Soft Matter* 2014 **10**(38) : 7558-7568.
- [76] Haldrup S ,Catalano J ,Hansen M R *et al.* High Electrokinetic Energy Conversion Efficiency in Charged Nanoporous Nitrocellulose/Sulfonated Polystyrene Membranes [J]. *Nano Lett* 2015 **15**(2) : 1158-1165.
- [77] Bakli C ,Chakraborty S. Electrokinetic Energy Conversion in Nanofluidic Channels: Addressing the Loose Ends in Nanodevice Efficiency [J]. *Electrophoresis* 2015 **36**(5) : 675-681.
- [78] Haldrup S ,Catalano J ,Hinge M *et al.* Tailoring Membrane Nano-Structure and Charge Density for High Electrokinetic Energy Conversion Efficiency [J]. *ACS Nano* 2016 **10**(2) : 2415-2423.
- [79] Arki P ,Hecker C ,Güth F *et al.* Nano- and Microfluidic Channels as Electrokinetic Sensors and Energy Harvesting Devices-Importance of Surface Charge on Solid-Liquid Interfaces [J]. *Procedia Eng* 2016 **168**: 1374-1377.
- [80] Yan Z ,He Y ,Tsutsui M *et al.* Short Channel Effects on Electrokinetic Energy Conversion in Solid-State Nanopores [J]. *Sci Rep* 2017 **7**: 46661.
- [81] Mei L ,Yeh L H ,Qian S. Buffer Anions can Enormously Enhance the Electrokinetic Energy Conversion in Nanofluidics with Highly Overlapped Double Layers [J]. *Nano Energy* 2016 **32**: 374-381.
- [82] Ren Y ,Stein D. Slip-enhanced Electrokinetic Energy Conversion in Nanofluidic Channels [J]. *Nanotechnology* 2008 **19**(19) : 195707.
- [83] Pennathur S ,Eijkel J C ,Van d B A. Energy Conversion in Microsystems: Is There a Role for Micro/nanofluidics [J]. *Lab on A Chip* 2007 **7**(10) : 1234-1237.
- [84] Davidson C ,Xuan X. Electrokinetic Energy Conversion in Slip Nanochannels [J]. *J Power Sources* 2008 **179**(1) : 297-300.
- [85] Chang C C ,Yang R J. Electrokinetic Energy Conversion Efficiency in Ion-selective Nanopores [J]. *Appl Phys Lett* 2011 **99**(8) : 083102.
- [86] Yan Y ,Sheng Q ,Wang C *et al.* Energy Conversion Efficiency of Nanofluidic Batteries: Hydrodynamic Slip and Access Resistance [J]. *J Phys Chem C* 2013 **117**(16) : 8050-8061.

Recent Research Progress on Nanopores and Nanochannels Based Electrokinetical Energy Conversion Systems

YANG Xian^{a‡}, MIN Lingli^{a‡}, ZHU Yinglin^a, CAO Liuxuan^c, XIE Yanbo^d, HOU Xu^{a, b*}

(^a Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

^b Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, Fujian Provincial Key Laboratory for Soft Functional Materials Research, College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

^c College of Energy, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

^d School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract The development of renewable clean energy is of great importance for human sustainable development. Nanopores and nanochannels based electrokinetical energy conversion systems provide us new choices for future clean energy resource development. Because these systems can transfer fluidic mechanical energy to electrical energy, they could be applied in the fields such as marine energy, self-driving nano-machines and micro-electrical mechanical systems. The interplay between solid pores and liquid interface is crucial for the energy conversion process inside nanopores and nanochannels. Artificial design, chemical modification and optimization for the interfacial structure of the energy conversion systems are key factors to improve the energy conversion efficiency. With rapid development of nanotechnology and the further study of the physical chemistry of surfaces, we can effectively and precisely prepare nanofluid power generation systems. This review mainly introduced basic concepts and advance progress of nanopores and nanochannels based electrokinetical energy conversion systems. We hope this review will be inspiring for scientists in the area of developing and applying of electrokinetic energy conversion systems, nano-generators, self-actuated nano-machines and wearable devices, etc.

Keywords electrokinetics; nanopores and nanochannels; clean energy; energy conversion

Received 2017-10-27; Revised 2017-12-04; Accepted 2017-12-22

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21673197, No. 11405143), the Natural Science Foundation of Fujian Province of China(No. 2018J06003), the Young Overseas High-level Talents Introduction Plan, the 111 Project(No. B16029), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China(No. 20720170050)

[‡]Contributed equally to this work

Corresponding author: HOU Xu, professor; Tel/Fax: 0592-2180937; E-mail: houxi@xmu.edu.cn; Research interests: bioinspired multi-scale pores and channels systems