非均匀受限体系下水的输运性能研究

薛剑¹, 李志辉^{2,3}, 张悦¹, 刘俊¹, 潘俊超¹, 魏宁^{1*}, 赵军华^{1*}

1. 江南大学机械工程学院, 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122;

2. 中国空气动力研究与发展中心, 绵阳 621000;

3. 国家计算流体力学实验室, 北京 100191

*联系人, 魏宁, E-mail: weining@mail.tsinghua.edu.cn; 赵军华, E-mail: junhua.zhao@163.com

收稿日期: 2020-11-05; 接受日期: 2021-01-07; 网络出版日期: 2021-04-12

国家自然科学基金(编号: 11502217, 11674345, 11972171, 11572140)、中央高校基本科研专项资金(编号: 2452015054, 2452017122)、中国博士后科学基金(编号: 2015M570854, 2016T90949)、江苏省杰出青年基金(编号: BK20180031)、陕西省自然科学基金(编号: 2018JM1008)、纳米智能材料器件教育部重点实验室开放基金(编号: INMD-2019M08)、中国科学院重点资助项目(编号: QYZDJ-SSW-SLH019)和载人航天工程技术课题“大型航天器飞行与再入监视预报系统研制”(编号: 2020-ZKZX-5011)资助

摘要 石墨烯纳米通道由于超长的滑移长度以及独特的流体输运性能, 受到了物理、生物、力学、材料等领域的广泛关注. 目前关于碳基材料的受限液体输运研究主要基于均匀的纳米通道, 而实际制备的纳米通道结构并不均匀. 因此, 本文利用分子动力学方法, 研究了非均匀石墨烯通道对受限水输运行为的影响. 结果表明, 通道内的受限水在不同区域形成了不同的层状结构, 随着水密度增加, 受限水结构会由液态逐渐转变成规则的四方类固态, 水的平均速度随其密度增加呈现先降低后上升再下降的趋势. 这是由于在低密度下($0.8\text{--}0.9\text{ g/cm}^3$)随着密度的增加, 界面摩擦增大, 水的速度降低. 当密度达到结构转变密度时, 摩擦系数会急剧降低, 当两层受限水呈现四方类固态时(1.0 g/cm^3), 其流速达到最大. 继续增大密度($1.0\text{--}1.4\text{ g/cm}^3$), 界面摩擦增大, 水的速度再次降低. 不仅如此, 水处于低密度(0.8 g/cm^3)或密度较大(1.4 g/cm^3)时, 受限在较大层间距下的水流速较快, 在较小层间下水流速较慢. 处于中间密度时, 不同层间间距水分子速度分布呈现一致. 该结果对理解受限体系下水的相态以及输运特性提供了理论支撑, 并对生物通道中的物质输运以及海水淡化等方面有一定的指导意义.

关键词 石墨烯纳米通道, 非均匀受限, 分子动力学, 水结构, 输运

PACS: 47.20.-k, 47.40.-x, 47.55.-t, 47.90.+a

1 引言

水是世界上最普遍的溶剂, 在生物工程和材料科学中有着举足轻重的地位. 在纳米尺度下, 受限水与体相水的很多特性都有所不同, 因此吸引了大量学者

开展对水分子在纳米尺度通道输运的实验和理论的研究^[1-4]. 石墨烯是一种由碳原子通过共价键结合形成的六方二维晶格结构的材料, 其原子级光滑的表面与水之间的摩擦阻力极小^[5]. 因此, 以石墨烯为代表的碳基纳米材料^[4]成为研究纳米受限体系下水输运的理想材

引用格式: 薛剑, 李志辉, 张悦, 等. 非均匀受限体系下水的输运性能研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 084611

Xue J, Li Z H, Zhang Y, et al. Water transport performance of inhomogenous nanoconfined systems (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 084611, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0446

料,在海水淡化、生命科学等领域,特别是在设计纳米膜^[5-9]方面具有潜在的应用价值.理解水分子通过纳米通道传输的机制对于解释纳米流体中一些尚不清楚的理论和实验至关重要.

至今,已有大量研究致力于阐明纳米流体输运的机理. Hummer等人^[6]研究证实水分子在碳纳米管中的输运行为与生物孔道中水通道蛋白的输运行为存在着很大的相似性.不仅如此,他们还发现纳米管水通道的流量比体相水高几个数量级. Nair等人^[7]用实验报道了亚微米厚薄膜形成的受限空间下仅允许单层水渗透通过氧化石墨烯膜,而氢不能通过氧化石墨烯膜. Joshi等人^[8]实验发现小离子可快速渗透通过氧化石墨烯分离膜. Falk等人^[9]发现当碳纳米管的半径小于0.5 nm时,管内水分子发生快速滑移现象,并且水与石墨烯的摩擦表现出很强的曲率依赖性. Sun等人^[10]研究表明,使用不同的官能团对氧化石墨烯膜进行修饰,调节层间距,可以达到分离废水中特定有机分子及离子的效果. Zhao等人^[11]研究了0.6–1.5 nm高度平行石墨烯通道内水的输运行为,发现石墨烯狭缝孔道的尺寸效应及表面性质对受限水分子的结构性质及动力学行为有着直接的影响^[11-19]. 此外, Algara-Siller等人^[20]用实验证明了在两片石墨烯包裹下,水可以结成四方冰的形态. Qiu和Guo^[21]针对探针工作时基底受到非均匀受限,研究了其扩散性质.在纳米受限的环境下,水的相态也会发生转变.前人的大量研究已经发现^[20,22-32],水在受限环境下存在超过20种结晶态以及3种非晶态或固相态.在高度受限的体系下,水的相态变得更为复杂,被发现可以形成五边形、六边形和七边形等冰状结构.

前人的研究主要是基于均匀受限的环境,如理想的石墨烯或者碳纳米管^[32-41].非均匀受限体系下水的动态输运研究还有所欠缺,且在实际制备的二维通道中,所形成的受限空间往往是不均匀的,为此我们研究了非均匀受限石墨烯通道下水的输运行为.

2 模拟方法

在分子动力学模拟中,我们采用石墨烯作为通道壁面,如图1所示.底层为长25 nm的平整石墨烯片,上层由石墨烯片以阶梯状组装而成并固定,形成的通道高度分别为6, 8.5, 11 Å,上层每片石墨烯沿X轴的长度为5 nm,形成的受限空间沿着X轴方向依次定义为I,

图1 (网络版彩图)纳米通道模型正视图以及俯视图
Figure 1 (Color online) Front view and top view of the model.

II, III, II, I区域.

X和Y方向上均采用周期性边界条件, Z方向采用非周期边界条件,水模型采用SPC/E^[13],水分子键和角采用SHAKE^[13]算法固定,原子间的相互作用势采用Lennard-Jones (LJ)势以及库仑相互作用,势能计算如下^[5,14,17]:

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{\epsilon_0 r}, \quad (1)$$

式中, r 是两原子间的间距, ϵ 和 σ 是LJ势能特征能量和特征长度.其中C-O的平衡距离 σ 取0.319 nm, ϵ 取4.063 meV, O-O的平衡距离 σ 取0.3166 nm, ϵ 取6.735 meV^[12], q_i 和 q_j 分别为*i*和*j*原子的电荷, O原子电荷 $q_O = -0.8476e$, H原子电荷 $q_H = +0.4238e$, ϵ_0 为介电常数.液滴中的长程库仑力采用particle-particle-particle-mesh algorithm (PPPM)^[23]得到.整个系统采用Nose-Hoover thermostat^[21]方法维持温度在300 K,并去掉质心运动速度对于温度的影响. LJ的截断距离取1 nm,时间步长取1 fs.每个体系模拟平衡2 ns,水分子采用等效压强的方法^[15,27,41]实现定向加速运动,平衡6 ns后用最后一个纳秒的数据取平均,所有模拟采用Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)^[32]软件包进行计算.

3 结果与讨论

我们建立了5种不同密度的模型,分别为0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 g/cm³.图2(a)是密度为0.8 g/cm³受限水在施加压强情况下的速度分布,可以看出,相比于区域I, II, 水的速度在区域III出现明显的峰值.当密度处于0.9–1.2 g/cm³之间,不同区域的速度差异分布现象变得不明显,且随着密度逐渐增大,峰值现象完全消失,

图 2 (网络版彩图) 密度为(a) 0.8 g/cm^3 , (b) $0.9\text{--}1.2 \text{ g/cm}^3$, (c) 1.4 g/cm^3 时的速度分布; (d) 密度为 0.8 g/cm^3 时沿 X 轴方向的水分子的密度分布

Figure 2 (Color online) Velocity distribution at the density of (a) 0.8 g/cm^3 , (b) $0.9\text{--}1.2 \text{ g/cm}^3$, (c) 1.4 g/cm^3 ; (d) the density distribution of water molecules along X axis at the density of 0.8 g/cm^3 .

不同区域的速度基本趋于一致, 如图2(b)所示. 当密度进一步增大, 达到 1.4 g/cm^3 之后, 从图2(c)中看到, 速度在区域III再次出现峰值, 此时速度峰值和最低速度差距十分明显, 在区域I速度为0, 区域II为过渡区域, 速度呈线性分布, 在区域III, 速度达到最大, 其值约为 594 m/s . 纳米受限通道中水出现速度差异分布与常见块体水的性质有很大差别, 为研究这种差别, 我们进行了深入的讨论.

首先分析密度为 0.8 g/cm^3 时速度在区域III出现峰值的原因. 我们计算了沿 X 轴方向的二维密度分布, 结果如图2(d)所示, 可以看出, 水分子密度分布沿 X 轴不同区域呈现阶跃式变化, 阶跃位置也与阶梯模型转折处的位置一致. 从区域I到III密度逐渐降低, 为了更直观地看到区域内部的结构以及密度差异, 我们取出了此密度下各区域水分子的结构快照. 图3(a)展示了密度为 0.8 g/cm^3 时各区域每层水分子的俯视图以及正视图. 通过快照分析, 可以看出, 当前密度下各区域均有很多气泡, 且在区域I内气泡明显少于区域II以及区域III. 为了验证结构对于动态输运性能的影响, 采用

Green-Kubo公式计算了摩擦系数, 结果如图4所示, 发现区域I和II的摩擦系数大于区域III. 因此, 在给水分子施加压强使其定向运动时, 区域III的速度明显高于区域I和II的速度. 从图3(a)和图4的插图也可以看出, 区域I结构更有序, 气泡少, 可形成较多氢键, 较强的氢键作用导致区域I内部水分子联系更加紧密, 速度基本趋于一致. 区域III内部水分子间形成的氢键较少, 区域III两侧速度受到与区域II之间氢键的牵连, 使得区域III内速度分布不能保持一致, 形成区域III中心速度最高. 区域II由于内部氢键作用以及受到与区域I之间的氢键作用, 形成了速度过渡区域. 最终形成了速度差异分布的现象.

经过研究密度在 $0.9\text{--}1.2 \text{ g/cm}^3$ 之间水的速度分布, 发现在该密度区间, 速度没有出现峰值的情况. 这是由于随着密度的增大, 水分子间的间隙变小, 区域内/间形成的氢键数目增多, 且每个区域的摩擦系数相差较小, 摩擦系数相差最大为 $9 \times 10^4 \text{ (N s)/m}^3$, 此情况下加速运动时, 各区域间速度无明显差异, 又由于不同区域之间氢键作用的影响, 运动速度受到牵连, 因此各区域

图 3 (网络版彩图) (a) 0.8 g/cm^3 时区域 I 的水分子俯视图以及正视图. 区域 II 上层和下层水分子的俯视图以及正视图. 区域 III 水分子上层、中层和下层的俯视图以及正视图; (b) 0.9 g/cm^3 时区域 I 水分子的俯视图以及正视图. 1.0 g/cm^3 时区域 II 水分子上层和下层的俯视图以及正视图. 1.1 g/cm^3 时区域 III 水分子上层、中层和下层的俯视图以及正视图. 图中白色、红色、蓝色和绿色原子分别代表了氢原子、第一层氧原子、第二层氧原子和第三层氧原子

Figure 3 (Color online) (a) Top view and front view of water molecules in zone I at the density of 0.8 g/cm^3 . The top view and the front view of the water molecules of each layer in zone II and III; (b) top view and front view of water molecules in zone I at the density of 1.0 g/cm^3 . The top view and the front view of the water molecules of each layer in zone II and III at the density of 1.0 and 1.1 g/cm^3 , respectively. The white, red, blue, and green atoms represent hydrogen atoms, the first-layer oxygen atoms, the second-layer oxygen atoms, and the third-layer oxygen atoms, respectively.

速度趋于一致.

不仅如此, 我们还发现, 在密度为 0.9 g/cm^3 时水分子平均速度为 120 m/s 左右; 当密度达到 1.0 g/cm^3 , 施加相同压强的情况下, 平均速度增大到 556 m/s 左右; 随着密度再次增大到 1.1 g/cm^3 时, 平均速度降为约 479 m/s 左右; 最终密度达到 1.2 g/cm^3 时, 速度为 0 , 此时需要施加更大的压强才能使区域内的水分子定向运动. 在 $0.9\text{--}1.0 \text{ g/cm}^3$ 的范围内速度反常增大的现象引起了我们的注意. 这种反常可能是由内部结构变化导致, 为此我们进一步计算了氧原子的径向分布(RDF), 如图 5 所示.

从图 5(a) 中可以看出, 在密度为 0.8 g/cm^3 时, 区域 I 的 $g_{\text{O-O}}(r)$ 已经形成三个峰值, 说明氧原子的排列呈现

长程有序的平面晶格结构, 但其中存在部分缺陷. 当密度达到 0.9 g/cm^3 时, 水分子增多, 填补了其中空缺, 此时的有序结构更加完整, 见图 3(b) 中区域 I 的快照. $g_{\text{O-O}}(r)$ 峰值位置与前人发现的四方结构的峰值位置一致^[19], 表明此时形成了单层四方冰的结构. 在图 5(b) 中, 可以看到在低密度时, 区域 II 的 $g_{\text{O-O}}(r)$ 图中只有一个峰值, 这是由于水层中的气泡比较多, 水的相态处于液态. 密度增大到 1.0 g/cm^3 后, $g_{\text{O-O}}(r)$ 出现三个明显的峰值. 从图 3(b) 区域 II 的快照中也可以看到, 此时区域 II 的相态已经不同于之前的液态, 上层和下层已经形成了完整的四方结构, 说明水的相态发生了液-固一阶相变. 区域 II 相变的临界密度为 1.0 g/cm^3 . 同理, 我们可以从图 5(c) 区域 III 的 $g_{\text{O-O}}(r)$ 以及图 3(b) 区域 III 的快照中

图 4 (网络版彩图)各区域的摩擦系数随密度的变化. 插图 为单个水分子的平均氢键数随密度的变化(氢键计算的是二 维结果)

Figure 4 (Color online) The friction coefficient of each region varies with the density. The illustration shows the variation of the average number of H-bonds with density (hydrogen bonding is calculated in two dimensions).

看出, 在密度 1.1 g/cm^3 时出现了三个峰, 液态转变成了 有序的三层冰结构, 说明区域III一阶相变的临界密度 为 1.1 g/cm^3 .

为进一步研究速度反常增大的原因, 我们计算了

不同密度下的摩擦系数, 结果如图4所示, 图中结果表 明, 摩擦系数趋势是随着密度的增大而增大, 但区域I 在密度为 0.9 g/cm^3 时出现了下降, 区域II和区域III的摩 擦系数分别在密度为 1.0 和 1.1 g/cm^3 时出现了下降, 这 与图5发现的水分子结构变化的密度点重合, 表明是 结构的变化引起的摩擦系数的变化. 在Jiao和Xu^[13] 的研究中也发现, 当形成长程有序的平面四方结构时, 固液间的摩擦系数会下降, 这也进一步验证了前面所 发现的相变密度的正确性.

在密度为 $0.9\text{--}1.0 \text{ g/cm}^3$ 时, 从图4中看出, 区域II的 摩擦系数降低, 区域I和III的摩擦系数逐渐增大, 但区 域I和II的摩擦系数处于比较低的位置, 在施加相同压 强的情况下区域I和II的流速较快, 又由于区域间较多 的氢键作用, 区域III的速度受到II的牵连影响, 导致密 度为 1.0 g/cm^3 时速度比 0.9 g/cm^3 时的反常增大. 在密 度为 1.1 g/cm^3 时, 区域III的摩擦系数降低, 但区域I和II 的摩擦系数增大, 在氢键作用的综合影响下, 使 1.0 g/cm^3 时水的平均速度比 1.1 g/cm^3 时更大. 最终形 成在 1.0 g/cm^3 时水的平均速度达到最大.

接着研究密度达到 1.4 g/cm^3 时速度差异分布的原

图 5 (网络版彩图)区域I (a), 区域II (b), 区域III (c)的 $g_{O-O}(r)$ 随密度的变化

Figure 5 (Color online) Variation of $g_{O-O}(r)$ with density in zone I (a), zone II (b), and zone III (c).

因. 从图4的摩擦系数的结果发现, 在密度达到 1.4 g/cm^3 时, 各区域摩擦系数出现较大幅度的增大, 但区域I的增大幅度远高于区域II以及区域III. 这就导致在施加压强使水分子加速运动时出现了区域I保持静止状态、区域III高速运动的现象. 区域II在区域内部以及与区域I和区域III的连接处存在大量氢键, 使得区域II靠近区域I端速度为零, 另一端高速运动, 形成从左

到右沿X轴的线性速度分布.

图6给出了沿Z轴方向的水分子密度分布. 在区域I, 可以看出密度峰的宽度随着密度增大逐步增加, 表明此时的水分子分布已经不完全处于同一Z平面, 达到 1.4 g/cm^3 时密度分布出现了两个明显的峰. 图7(a)的快照中表明, 此时区域I出现了褶皱的结构. 不同的颜色表示不同的Z轴高度, 微观放大图展示了更清晰的结构, 我们发现, 此时的区域I结构已经不是平坦的平面四方结构, 而是形成锯齿形排列的褶皱单层冰, 这与Zhu等人^[23]以及Qiu和Guo^[21]的研究中的现象一致, 不同高度的水分子通过氢键的方式连接形成锯齿形的空间结构. 同样的, 图6(b)中可以看出, 随密度的增加, 区域II沿Z轴的水分子密度峰值的位置逐渐向两边移动, 在增大到 1.4 g/cm^3 时, 中间位置出现第三个峰值, 表明

图 6 (网络版彩图) (a)–(c) 各区域水分子沿Z轴向密度
Figure 6 (Color online) (a)–(c) Water density of each zone along Z axis.

图 7 (网络版彩图) (a) 1.4 g/cm^3 时区域I的俯视图以及正视图. 插图为褶皱结构的放大图; (b) 1.4 g/cm^3 时区域II的俯视图、正视图以及上层、中层和下层的褶皱结构俯视图; (c) 1.4 g/cm^3 时区域III俯视图、正视图以及第一层到第四层结构的俯视图. 为了更清晰地展示水分子结构, 图中仅展示了氧原子快照, 图中红色、蓝色、浅绿色、深绿色和黄色原子分别代表了第一层氧原子、第二层氧原子、第三层氧原子、第四层氧原子和褶皱原子

Figure 7 (Color online) (a) Top view and front view of water molecules in zone I at the density of 1.4 g/cm^3 . Inset shows a larger view of the fold structure; (b) top view and front view of the water molecules in zone II and top view of each layer; (c) top view and front view of the water molecules in zone III and top view of each layer. To give a clearer picture of the water substructure, only a snapshot of the oxygen atoms is shown. The red, blue, light green, dark green and yellow atoms represent the first-layer oxygen atoms, the second-layer oxygen atoms, the third-layer oxygen atoms, the forth-layer oxygen atoms and folded atoms, respectively.

此时区域II的两层结构中间出现了部分水分子. 这是由于高度受限引起的双层冰起褶皱, 使得在两层中间出现了第三个峰值. 图7(b)中也可以看到, 其中起褶皱的部分用黄色标识. 不仅如此, 在区域III中, 随着密度增大, 出现了4层的结构分布, 图6(c)中在 1.4 g/cm^3 时密度分布出现了4个峰值与图7(c)快照中的4层结构都证实了此结果. 图7(c)还可以看出, 四层结构中每层的结构都呈现了比较好的四方结构, 每层之间形成AB堆垛.

4 结论

本文利用分子动力学的方法模拟了非均匀受限体系下水的结构及输运, 发现水分子结构变化的临界密度, 还研究了其输运的速度分布. 为了研究水分子在非均匀受限下的结构, 计算统计了水分子的密度分布以及径向分布.

我们发现水在不同受限程度下存在多种结构, 包含液态、单层冰、双层冰、三层冰、四层冰及其共存态. 在低密度下(0.8 g/cm^3), 水体系处于液态; 随着密度增加, 水体系由液态过渡到单层冰、双层冰、三层冰

的结构; 随着水体系密度达到 1.4 g/cm^3 , 受限空间内水分子形成了褶皱单层冰、褶皱双层冰以及四层冰的结构. 我们还发现密度为 0.9 g/cm^3 时, 水从液态转变为单层冰; 从液态转变为双层冰和液态转变为三层冰的变化所需密度较高, 分别为 1.0 和 1.1 g/cm^3 . 非均匀受限区域的摩擦系数总体趋势随着密度的增加呈现“N”型变化(先增大后降低再增大), 这是因为水密度增大, 界面摩擦增大, 摩擦系数增大, 但遇到水结构变化时, 有序的结构引起摩擦系数的大幅降低, 而后密度再增加, 有序结构产生褶皱, 摩擦系数再次增大, 从而导致在流速方面, 产生了一些有趣的现象: 水的平均速度随其密度增加呈现先降低后上升再下降的趋势. 体系密度为 1.0 g/cm^3 时, 水的平均速度达到最大. 在密度为 0.8 g/cm^3 时, 流体速度存在峰值, 中间区域III的速度最高, 区域I的速度最低, 区域II形成中间过渡区域. 密度增大之后, 速度峰值的现象会消失, 到密度 1.4 g/cm^3 时流速再次出现峰值.

本文研究了非均匀受限条件下水的相态以及动态输运性能, 丰富了承压水的相图, 水的差速输运及高速输运研究也对微孔中流体输运^[1,5,35]以及纳米过滤膜^[7-10,13]的渗透行为有一定的指导意义.

参考文献

- 1 Qiao Y, Xu X, Li H. Conduction of water molecules through graphene bilayer. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 233106
- 2 Han S, Choi M Y, Kumar P, et al. Phase transitions in confined water nanofilms. *Nat Phys*, 2010, 6: 685–689
- 3 Thomas J A, McGaughey A J H. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2008, 8: 2788–2793
- 4 Zhang X Q, Wen L P, Jiang L. Water and mass transport in low-dimensional confined structures (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2019, 68: 56–76 [张锡奇, 闻利平, 江雷. 低维限域结构中水与物质的输运. *物理学报*, 2019, 68: 56–76]
- 5 Ma M D, Shen L, Sheridan J, et al. Friction of water slipping in carbon nanotubes. *Phys Rev E*, 2011, 83: 036316
- 6 Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 2001, 414: 188–190
- 7 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
- 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 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
- 10 Sun P, Zhu M, Wang K, et al. Selective ion penetration of graphene oxide membranes. *ACS Nano*, 2013, 7: 428–437
- 11 Zhao M Y, Yang X P, Yang X N. Molecular dynamics simulation of water molecules in confined slit pores of graphene (in Chinese). *Acta Phys-Chim Sin*, 2015, 31: 1489–1498 [赵梦尧, 杨雪平, 杨晓宁. 石墨烯狭缝受限孔道中水分子的分子动力学模拟. *物理化学学报*, 2015, 31: 1489–1498]
- 12 Pan J, Xiao S, Zhang Z, et al. Nanoconfined water dynamics in multilayer graphene nanopores. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 17819–17828
- 13 Jiao S, Xu Z. Non-continuum intercalated water diffusion explains fast permeation through graphene oxide membranes. *ACS Nano*, 2017, 11:

11152–11161

- 14 Miao Q, Yuan Q, Zhao Y P. Shape evolution and scaling analysis of soluble cylinders in dissolutive flow. *Phys Fluids*, 2020, 32: 102103
- 15 Miao Q, Yuan Q, Zhao Y P. Dissolutive flow in nanochannels: Transition between plug-like and Poiseuille-like. *Microfluid Nanofluid*, 2018, 22: 141
- 16 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 [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]
- 17 Cai X, Xie W J, Yang Y, et al. Structure of water confined between two parallel graphene plates. *J Chem Phys*, 2019, 150: 124703
- 18 Kargar M, Lohrasebi A. Water flow modeling through a graphene-based nanochannel: Theory and simulation. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 3304–3309
- 19 Cao G X. Computational simulations of pressure-driven nanofluidic behavior (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 070011 [曹国鑫. 压力驱动纳米流控行为的计算模拟研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 070011]
- 20 Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, et al. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, 2015, 519: 443–445, arXiv: 1412.7498
- 21 Qiu H, Guo W. Electrolytes under inhomogeneous nanoconfinement: Water structuring-mediated local ion accumulation. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 4895–4902
- 22 Neek-Amal M, Peeters F M, Grigorieva I V, et al. Commensurability effects in viscosity of nanoconfined water. *ACS Nano*, 2016, 10: 3685–3692
- 23 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
- 24 Shen C, Guo W. Manipulation of long-range water ordering in less confined nanotubes. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 10101–10106
- 25 Jiao S, Duan C, Xu Z. Structures and thermodynamics of water encapsulated by graphene. *Sci Rep*, 2017, 7: 2646
- 26 Wang Y, Wang C, Zhang Y, et al. Molecular insights into the regulatable interfacial property and flow behavior of confined ionic liquids in graphene nanochannels. *Small*, 2019, 15: 1804508
- 27 Wei N, Peng X, Xu Z. Breakdown of fast water transport in graphene oxides. *Phys Rev E*, 2014, 89: 012113, arXiv: 1308.5367
- 28 Montessori A, Amadei C A, Falcucci G, et al. Extended friction elucidates the breakdown of fast water transport in graphene oxide membranes. *Europhys Lett*, 2016, 116: 54002, arXiv: 1608.02098
- 29 Köhler M H, Bordin J R, da Silva L B, et al. Breakdown of the Stokes-Einstein water transport through narrow hydrophobic nanotubes. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 12921–12927
- 30 He L L, Li Y, Zhao D X, et al. Structure and phase behavior of the confined water in graphene nanocapillaries studied by ABEEM $\sigma\pi$ polarizable force field. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 5653–5666
- 31 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
- 32 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
- 33 Wang C, Lu H, Wang Z, et al. Stable liquid water droplet on a water monolayer formed at room temperature on ionic model substrates. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 137801
- 34 Holt J K, Gyu Park H, Wang Y, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 2006, 312: 1034–1037
- 35 Duan C, Majumdar A. Anomalous ion transport in 2-nm hydrophilic nanochannels. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 848–852
- 36 Zhou K G, Vasu K S, Cherian C T, et al. Electrically controlled water permeation through graphene oxide membranes. *Nature*, 2018, 559: 236–240, arXiv: 1805.06390
- 37 Gopinadhan K, Hu S, Esfandiari A, et al. Complete steric exclusion of ions and proton transport through confined monolayer water. *Science*, 2019, 363: 145–148, arXiv: 1811.09227
- 38 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
- 39 Chen S, Draude A P, Nie A X C, et al. Effect of layered water structures on the anomalous transport through nanoscale graphene channels. *J Phys Commun*, 2018, 2: 085015
- 40 Zhu Y B, Wang F C, Wu H A. Structural and dynamic characteristics in monolayer square ice. *J Chem Phys*, 2017, 147: 044706
- 41 Xiong W, Liu J Z, Ma M, et al. Strain engineering water transport in graphene nanochannels. *Phys Rev E*, 2011, 84: 056329, arXiv: 1108.3788

Water transport performance of inhomogeneous nanoconfined systems

XUE Jian¹, LI ZhiHui^{2,3}, ZHANG Yue¹, LIU Jun¹, PAN JunChao¹,
WEI Ning^{1*} & ZHAO JunHua^{1*}

¹ Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

² China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China;

³ National Laboratory for Computational Fluid Dynamics, Beijing 100191, China

Graphene nanochannels have attracted extensive attention in the fields of physics, biology, mechanics and materials due to their super long slip length and unique fluid transport properties. Up to now, research on confined liquid transport of carbon-based materials relies primarily on homogeneous nanoconfinement. Here, we investigate the transport behavior of confined water between inhomogeneous graphene channels by means of molecular dynamics simulations. Our results show that the confined water in the channel transforms into different lamellar structures in different areas. With the increase of water density, the water structure will gradually change from liquid to regular square-like solid. Besides, the speed of water decreases first, then increases and then decreases again with the increase of water density. This is because under low density (0.8–0.9 g/cm³), the interface friction increases with the increase of density, causing the speed of water to decrease. When the density reaches phase transition density (1.0 g/cm³), the friction coefficient will reduce sharply. With the continuing increase of density (1.0–1.4 g/cm³), interface friction increases, leading to speed drop of water again. Our results provide theoretical support for understanding the phase state and transport characteristics of water in confined systems, and have some guiding significance for material transport in biological channels and seawater desalination.

graphene nanochannels, inhomogeneous confined, molecular dynamics, water structure, transport

PACS: 47.20.-k, 47.40.-x, 47.55.-t, 47.90.+a

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0446](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0446)