

2017-02-28

Effect of Pressure on Ion Selectivity in Biomimetic Nanopores with pH-Tunable Polyelectrolyte Brushes

Hui-xia SHAN

Zhen-ping ZENG

School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China; zengzhenping@njjust.edu.cn

Li-xian YE

Feng SHU

Recommended Citation

Hui-xia SHAN, Zhen-ping ZENG, Li-xian YE, Feng SHU. Effect of Pressure on Ion Selectivity in Biomimetic Nanopores with pH-Tunable Polyelectrolyte Brushes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(1): 64-71.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160104

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss1/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160104

Artical ID:1006-3471(2017)01-0064-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 64-71

Http://electrochem.xmu.edu.cn

压力对带有 pH 值可调聚电解质刷的仿生纳米孔中离子选择性的影响

单惠霞¹, 曾振平^{1*}, 叶礼贤², 束峰^{1,3}

(1.南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094; 2. 国立云林科技大学化学工程与材料工程系, 台湾 云林 64002; 3.中国电波传播研究所, 山东 青岛 266107)

摘要: 具有 pH 值可调聚电解质(Polyelectrolyte, PE)刷的合成纳米孔的仿生离子通道在纳米尺度下离子、流体和生物粒子的主动运输控制方面具有重大应用潜力. 离子选择性是纳流体设备中离子传输的重要现象, 具有很大的现实意义和实用价值. 本文提出了施加压力控制纳米孔中离子选择度的方法, 综合研究了溶液 pH 值、浓度、外加电压和压力对离子选择度的影响. 仿真结果表明, 离子选择度对压力的刺激是敏感的, 且不像电压对离子选择度的影响会受到溶液 pH 值和浓度的制约, 且方向不定, 速度不可控; 压力对离子选择度的影响不受溶液性质制约, 并且灵活可控. 该结果对设计带 pH 值可调聚电解质刷的纳米孔有重要的启发作用.

关键词: pH 值可调聚电解质层; 合成纳米孔; 离子传输; 离子选择性

中图分类号: O362

文献标识码: A

受到生物体中生物离子通道可以选择性地透过特定种类离子的启发, 人们越来越希望能够开发基于纳米孔的合成设备来主动控制离子、流体和生物粒子的传输, 并为各种生物或医药传感应用探测小的生物分子^[1-2]. 纳米加工技术的显著进步也使基于纳米孔的技术研究和应用变为可能. 近来, 基于纳米孔的实验研究表明, 当双电层(Electric Double Layer, EDL) 的厚度与纳米孔的特征长度相当时, 其静电交互作用变得明显并能显著地影响纳米孔中的离子传输, 导致一些有趣的传输现象, 如离子选择性^[3-4]、离子电流整流(Ionic Current Rectification, ICR)^[5] 等. 尤其当双电层的重叠变得显著时, 在带电纳米孔中施加电场后, 由离子的选择性传输引起的离子浓差极化(Concentration Polarization, CP) 现象就会发生. 随着近年来纳米制备技术的进步, 越来越多的实验结果表明, 离子浓差极化现象在微流控或纳流控芯片中, 如离子电流整流^[6-7]、分析物的电预富集^[8-9]、生物大分子的分流^[10]和海水淡化等领域中的潜在应用. 因此, 提高和有效控制纳米孔中的离子选择性具有深远的现实意义.

泊松-能斯特-普朗克(Poisson-Nernst-Planck, PNP) 方程通常被用来对纳米孔/纳米通道中的离子传输进行建模, 从而进行理论研究^[4, 11-14]. 例如, Daiguji 等人在没有考虑带电纳米通道内电渗流(Electroosmotic Flow, EOF)影响的情况下, 研究了在中间部分嵌入一个栅电极的二氧化硅纳米通道中的离子传输, 发现离子传输现象极大地受到了纳米通道表面电荷密度的影响, 而表面电荷密度是通过施加在栅电极上的栅电势来调节的. 基于此分析, 人们又对圆柱形和圆锥形纳米孔中的离子传输进行了进一步研究^[12-13]. Vlasiouk 等人^[4]通过考虑圆柱形纳米通道中电渗流对离子选择度的影响将这些研究进一步扩展, 得出当纳米通道/纳米孔的表面电荷密度足够高时, 电渗流对离子选择度的影响就会很显著. Ai 等人通过包含 PNP 和纳维-斯托克斯(Navier-Stokes, NS)方程的连续性模型研究了锥形纳米孔中的离子传输, 也得出了相似的结论. 以同样的模型为基础, Ai、Zhang^[14]、Yeh^[11]、Singh 和 Kumar^[15]等人进一步研究了各种纳米孔内的离子传输.

以上基于 PNP 方程的研究都假设纳米孔壁的

收稿日期: 2016-01-04, 修订日期: 2016-02-22 * 通讯作者, Tel: 13951830753, E-mail: zengzhenping@njjust.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 61271230, No. 61472190)资助

表面电荷密度保持不变,并只考虑从背景盐分离出来的阳离子和阴离子.然而,众所周知,固态纳米孔的基底材料,如二氧化硅(SiO_2)和氮化硅(Si_3N_4),在与水溶液接触时由于质子化/去质子化表面反应,通常会显示出电荷调节性^[16-18].这意味着能显著影响纳米孔内离子传输的表面电荷特性高度取决于其表面的局部氢离子浓度.之前对于电荷调节的纳米孔内的离子传输的研究使用了基于平衡 EDL^[16-18]假设的泊松-玻尔兹曼(Poisson-Boltzmann, PB)方程,其中,带电表面附近的离子浓度服从玻尔兹曼分布.许多实验和理论结果表明,纳流体设备内的离子选择度和离子浓差极化现象很显著^[4,19],会导致轴向的离子浓度梯度,即所谓的扩散边界层(Diffusion Boundary Layer, DBL).因此,在尺度与 EDL 厚度相当的基于纳米孔的系统中,不失真的 EDL 的 PB 模型是不准确的.基于此, Li-Hsien Yeh 等人^[20]使用了包含针对流场的改进的斯托克斯-布林克曼方程以及针对离子运输的多离子 PNP 方程的理论模型.不同于现存的大多数纳米孔的表面电荷是常数且只考虑两种离子的研究,该研究考虑了四种离子,包括从背景盐分离出来的两种离子,以及决定 pH 值的 H^+ 和 OH^- .他们首次研究了 pH 值可调的纳米孔内的离子传输并考虑了纳米孔壁的电荷调节,结果表明,电解质溶液的性质(如 pH 值和溶液浓度)显著地影响着纳米孔壁表面电荷密度的空间分布和由其导致的离子传输现象(如离子选择性、导电性等).事实上,生物离子通道可以调节它们基于局部化学环境的电荷属性,而这种局部化学环境可以通过外在的刺激被激活.例如,可调节 pH 值的生物离子通道通常在纳米孔中包含 pH 值可调的物理化学组用以离子传输的主动控制^[21].借鉴生物离子通道中的 pH 值调节,人们开展了大量的研究来使合成纳米孔在化学上具有仿生智能纳米孔的功效^[22].聚电解质刷被认为是通过移植带电高分子链到固体表面从而更改分子界面的一种通用技术. PE 层的充电状态取决于局部 pH 值和盐浓度,这使得在合成纳米孔中 pH 值可调的离子运输成为可能. Li-Hsien Yeh 等人又首次研究了 PE 层调节的纳米孔的离子传输,发现可以通过调节总体盐浓度和施加的电势来轻易调节浓差极化现象,且 PE 层调节的纳米孔内的浓差极化现象要比相应的裸固态纳米孔中的现象更显著^[23]. Zeng^[24]等人首次研究了带有可调

pH 值的聚电解质刷的锥形纳米孔中的离子传输现象,最终移植到纳米孔壁的聚电解质刷的电荷是由 pH 值可调的离解反应决定的,此外对 pH 值和背景盐浓度对带有聚电解质刷的锥形纳米孔的离子传输特性的影响做了全面的研究.

本文基于以上研究的理论模型,综合研究了盐溶液 pH 值和浓度以及施加的电压对带有 pH 值可调聚电解质刷的仿生纳米孔中离子选择度的影响.考虑到在微流体/纳流体设备中施加固定电压操作的复杂性,并受到 Lan 等人用压力控制锥形玻璃纳米孔中离子电流整流^[25]的启发,又因为设备表面积较小,施加较小的压力即可产生很大的压强,首次提出用压力控制纳米孔中离子选择度的方法.通过模拟仿真,研究了压力对纳米孔中离子选择度的影响,并从中获得设计针对 pH 值可调应用的带有聚电解质刷的纳米孔的指导原则.

1 仿真场景

1.1 纳米系统

本文使用的系统如图 1 所示,一个包含着一个长度为 L_n 和半径为 R_n 的圆柱形纳米孔的固态膜将两个大的、轴向长度为 L_r ,半径为 R_r 的相同的蓄液池分隔在两边.纳米孔和两个蓄液池都充满着一种包含 X 种离子的不可压缩的牛顿电解质溶液. PE 层被末端移植到整个膜壁表面.假定 PE 层

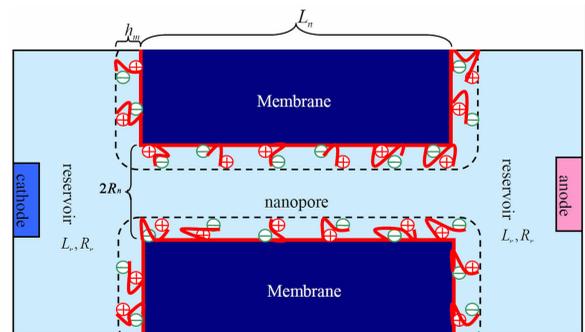


图 1 受到外部电场和压力作用的具有 pH 值可调 PE 层的圆柱形纳米孔中的离子传输示意图.盐溶液包含四种离子, H^+ , K^+ , Cl^- , OH^- .离子传输引起圆柱形纳米孔中产生离子电流

Fig. 1 Schematic illustration of ionic transport through a nanopore functionalized with a pH-tunable PE layer subjected to an external electric field and pressure. The salt solution contains four ionic species, H^+ , K^+ , Cl^- and OH^- . The ionic transport induces an ionic current through the nanopore

是离子可穿透的、结构均匀的,且有着均匀的厚度 h_m . 为简单起见,PE 层可能的形态变形被忽略,因为文献[26]中证明,如果聚电解质链的长度不是太长的话,这种忽略是允许的. 由于轴对称性,采用原点定在纳米孔中心的圆柱坐标系 r 和 z .

生物系统中的分子链通常显示出一种 pH 值调节的特性,这意味着它们的电荷量精确地取决于局部质子浓度. 为模拟生物离子通道的 pH 值调节特性,假设聚电解质刷携带着两性离子官能团(如赖氨酸),PE ~ COOH 和 PE ~ NH₂,能够进行以下的分离/缔合反应:



令 $K_A = \Gamma_{\text{PE-COO}^-} [\text{H}^+] / \Gamma_{\text{PE-COOH}}$ 和 $K_B = \Gamma_{\text{PE-NH}_3^+} / \Gamma_{\text{PE-NH}_2} [\text{H}^+]$ 为这两个反应的平衡常数,其中 $[\text{H}^+]$ 和 Γ_k 分别是 H^+ 的摩尔浓度和 PE 层内官能团 k ($k = \text{PE} \sim \text{COOH}, \text{PE} \sim \text{COO}^-, \text{PE} \sim \text{NH}_2, \text{PE} \sim \text{NH}_3^+$) 的体积点密度. 上述酸性和基本官能团的总浓度数分别是 $\Gamma_A = \Gamma_{\text{PE-COO}^-} + \Gamma_{\text{PE-COOH}} = \sigma_m / h_m$ 和 $\Gamma_B = \sigma_m / h_m$, 其中 σ_m 是聚电解质链到膜表面的移植密度, σ_m 通常在 $0.1 \text{ 链} \cdot \text{nm}^{-2} \sim 0.6 \text{ 链} \cdot \text{nm}^{-2}$ 之间^[27-28].

设电子电量为 e , 由式(1)和上述的 Γ_A 和 Γ_B 的关系得出了 PE 层的电荷密度:

$$\begin{aligned} \rho_m &= 10^{27} e (-\Gamma_{\text{PE-COO}^-} + \Gamma_{\text{PE-NH}_3^+}) = \\ &10^{27} e \left(-\frac{K_A \Gamma_A}{K_A + [\text{H}^+]} + \frac{K_B \Gamma_B [\text{H}^+]}{1 + K_B [\text{H}^+]} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

假设两个蓄液池足够大,所以在远离纳米孔处的第 i 种离子的浓度保持为它的总体值 C_i^0 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). 为了模拟实验条件,假定水溶液中的背景盐是 KCl, 并且溶液的 pH ($= -\log[\text{H}^+]$) 值由 HCl 和 KOH 来调整,其中 $[\text{H}^+]$ 是 H^+ 的总体摩尔浓度. 这意味着包括 $\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{OH}^-$ 在内的四种主要离子 (也就是 $X = 4$) 都需要被考虑. 令 $C_i^0, i = 1, 2, 3$ 和 4 分别是这些离子的总体浓度, C_{KCl} 是背景盐浓度. 电中性服从以下等式: $C_1^0 = 10^{-(\text{pH}+3)}, C_4^0 = 10^{-(14-\text{pH}+3)}$; 对 $\text{pH} \leq 7, C_2^0 = C_{\text{KCl}}, C_3^0 = C_{\text{KCl}} + 10^{-(\text{pH}+3)} - 10^{-(14-\text{pH}+3)}$; 对 $\text{pH} > 7, C_2^0 = C_{\text{KCl}} - 10^{-(\text{pH}+3)} + 10^{-(14-\text{pH}+3)}, C_3^0 = C_{\text{KCl}}$.

1.2 理论模型

根据以上系统,本文采用以下考虑多种离子存在的基于连续统一体的模型来模拟离子传输:

1) 描述电荷分布和离子质量传输的 PNP 方程:

$$-\nabla^2 V = \frac{\rho_e + j\rho_m}{\epsilon_f} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{N}_i &= \nabla \cdot \left(u\mathbf{c}_i - D_i \nabla c_i - z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla V \right) = 0, \\ i &= 1, 2, 3 \text{ \& } 4 \end{aligned} \quad (4)$$

其中, $\rho_e = F \sum_{i=1}^X z_i c_i$ 是可移动离子的空间电荷密度; \mathbf{N}_i, c_i, D_i 和 z_i 分别是第 i 种离子的离子通量, 浓度, 扩散率和化合价; ϵ_f, R 和 T 分别是流体的介电常数, 通用气体常数和流体绝对温度; $\mathbf{u} = u\mathbf{e}_r + v\mathbf{e}_z$ 是流体的速度, \mathbf{e}_r 和 \mathbf{e}_z 分别是在 r 和 z 方向上的单位向量; j 是单位区域函数 ($j = 1$ 表示在 PE 层内的区域; $j = 0$ 表示在 PE 层外的区域); 离子通量密度 \mathbf{N}_i 中的第一、第二和第三项分别表示对流通量、扩散通量和电迁移通量.

2) 改进的斯托克斯-布林克曼方程和连续性方程:

$$-\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \left(F \sum_{i=1}^X z_i c_i \right) \nabla V - j \frac{\mu}{\lambda_m} \mathbf{u} = 0 \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (6)$$

其中, p 和 μ 分别是流体动力学压力和流体粘度; $\lambda_m = (\mu/\gamma_m)^{1/2}$ 是 PE 层的柔软度 (或者布林克曼屏蔽长度), γ_m 是 PE 层的流体动力学摩擦系数.

这个模型的适用性已经在理论上和在解决相似的动电 (Electrokinetics) 问题如 pH 可调的 PE 纳米粒子的电泳和微通道中的离子和流体运输^[29] 以及用 PE 层改进的纳米孔的实验上得到证实. 因为纳米孔中的离子电流没有很大程度地被流场影响^[30], 所以, 在现在的研究中, γ_m 被固定为 1 nm , 这对生物 PE 层 ($0.1 \sim 10 \text{ nm}$) 来说是很典型的.

对以上强耦合控制方程(3)~(6)假设以下的边界条件: 1) 两个蓄液池末端的离子浓度都达到它们的总体值, $c_i = C_i^0$, 并且相应的电位是 $V = 0$ (阴极) 和 $V = V_0$ (阳极); 2) 膜壁的刚性表面是无滑移的、离子不可穿透的和不带电的, 分别服从 $\mathbf{u} = 0, \mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$ 和 $-\mathbf{n} \cdot \nabla V = 0$. 其中, \mathbf{n} 是单位外法向量; 3) 电势、电场、离子浓度和流场在 PE 层/液体的交界面都是连续的; 4) 在远离纳米孔的两个蓄液池的侧边界指定流场的滑移边界条件、电势的绝缘边界条件 ($-\mathbf{n} \cdot \nabla V = 0$) 和零标准离子通量 ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$); 5) 沿着纳米孔的轴线施加对称边界条件.

纳米孔的选择度 S 可以由下列式子估算:

$$S = \frac{|I_{ca}| - |I_{an}|}{|I_{ca}| + |I_{an}|} \quad (7)$$

$I = |I_{ca}| + |I_{an}|$ 是纳米孔中的净离子电流,其中 $I_{ca} =$

$I_1 + I_2 = \int_{\Omega} F(N_1 \cdot \mathbf{n} + N_2 \cdot \mathbf{n}) d\Omega$ 来自 H^+ 和 K^+ , $I_{an} =$

$I_3 + I_4 = \int_{\Omega} F(N_3 \cdot \mathbf{n} + N_4 \cdot \mathbf{n}) d\Omega$ 来自 Cl^- 和 OH^- , Ω 表示

蓄液池的任何一个末端. 如果 $S > 0$ ($S < 0$), 意味着 $|I_{ca}| > |I_{an}|$ ($|I_{ca}| < |I_{an}|$), 纳米孔是阳离子选择性的 (阴离子选择性的).

1.3 数值实现

以上描述的强耦合模型可使用一个在高性能群集中运作的商业有限元包 COMSOL (4.4 版本) 来数值求解. 没有考虑电荷管理的这个模型已经通过模拟几个在先前研究中的带恒定表面电荷的基准检测在数值上得到证实, 例如, 在带电表面附近的离子分布^[5]、纳米孔中的电渗流^[9]以及二氧化硅纳米孔的电导率. 通过将 pH 值可调的二氧化硅纳米孔的预测电导与现有的实验数据进行比较, 电荷管理模型近来也已经得到了验证. 注意到典型的离子半径是从 0.03 nm 到 0.2 nm, 这比离子电流整流现象研究中的孔径小的多. 所以, 在本研究中, 离子体积的影响被忽略. 这个假设的有效性通过上述解析解与实验结果在数值上的一致性也已经得到了确认. 本研究中, 在聚电解质层和顶部区域采用非常细小的网格划分来精确地实现电荷管理和监测可能的双电层重叠. 在进入纳米孔 (阳极) 和离开纳米孔 (阴极) 的离子流之间的相对偏差最大可为 0.01%. 执行了严格的网格细化测试来确保所获得的解是收敛的且是独立于网格的. 通常网格的总数在 400 000 左右.

2 仿真结果与讨论

2.1 仿真参数

为了说明问题, 考虑一个半径为 $R_n = 14$ nm, 长度为 $L_n = 60$ nm, PE 层厚度为 $h_m = 5$ nm 的 PE 层改进的纳米孔. 前者与钻进固态薄膜的纳米孔的尺寸一致, 后者是使用在纳米孔的表面改性中的生物 PE 层 (3 ~ 15 nm)^[31] 的典型厚度. 为了模拟具有 pH 值可调两性离子特征的仿生纳米孔, 我们考虑带有 $pK_A = -\log K_A = 2.2$ (α -羧基) 和 $pK_B = -\log K_B = 9$ (α -氨基) 的赖氨酸组^[31-32] 的类似氨基酸的 PE 链的一种典型情况. 因此, PE 层的等电位点 (IEP) 是 5.6.

离子扩散系数 $D_1(H^+)$, $D_2(K^+)$, $D_3(Cl^-)$ 和 $D_4(OH^-)$ 分别是 9.31×10^{-9} , 1.96×10^{-9} , 2.03×10^{-9} 和 $5.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 在仿真中使用的其它物理参数是 $\epsilon_f = 7.08 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, $F = 96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$ 和 $\mu = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 两个蓄液池的尺寸都是 $L_R = R_R = 200 \text{ nm}$.

2.2 结果与讨论

图 2 显示了带 PE 层的纳米孔在溶液 pH 值分别固定在 2.2, 5, 9 下的不同电压压力组合时的选择度 S —浓度 C_{KCl} 曲线. 由图可知, 1) 在 pH = 2.2 和 pH = 9 的情况下, 选择度 S 随浓度 C_{KCl} 变化而变化, 且随着浓度 C_{KCl} 越来越大, 选择度的变化量越来越小, 当浓度 C_{KCl} 大到一定的程度 ($C_{KCl} = 500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 选择度不再随浓度 C_{KCl} 变化. 这说明, 在一定的浓度 C_{KCl} 范围内, 选择度会受的影响. 在 pH = 5 的情况下, 选择度随 C_{KCl} 变化非常小, 这有可能是因为在 pH = 5 时溶液接近电荷平衡状态. 2) 在各种 pH 值下, 只施加压力不加电压 (红线), 不同压力下的选择度都一样. 即只施加压力, 则压力的大小对选择度不会造成影响. 这说明, 单纯的施加压力对选择度不会产生影响. 3) 在 pH = 2.2 的情况下, 只施加电压 (黑线), 在低浓度情况时, 电压越大, 选择度越大, 随着浓度增大, 不同电压情况下的选择度趋于相等. 在 pH = 9 的情况下, 只施加电压 (黑线), 在低浓度情况时, 电压越小, 选择度越大, 随着浓度增大, 不同电压情况下的选择度趋于相等. 在 pH = 5 的情况下, 只施加电压 (黑线), 改变电压的大小, 几乎不会对选择度造成影响. 这说明, 在不同 pH 值下, 电压对选择度的影响效果不同, 且这种影响的大小会受到浓度 C_{KCl} 的制约. 同时, 在电荷平衡或接近电荷平衡的状态 (pH 为 5.5 左右) 下, 难以通过改变电压的大小来改变纳米孔的选择度. 4) 在 pH = 2.2 的情况下, 同时施加电压和压力, 并且保持压力不变 (玫红), 在低浓度时, 电压越大, 选择度越大, 在高浓度时, 电压越小, 选择度越大. 但随着浓度 C_{KCl} 的增大, 选择度之间的差距变小. 在 pH = 9 的情况下, 同时施加电压和压力, 并且保持压力不变 (玫红), 改变电压, 电压越小, 选择度越大. 但随着浓度 C_{KCl} 的增大, 选择度之间的差距变小. 在 pH = 5 的情况下, 同时施加电压和压力, 并且保持压力不变 (玫红), 改变电压, 电压越小, 选择度越大, 且选择度之间的差距, 不随浓度 C_{KCl} 变化而变化. 这说明, 在电压

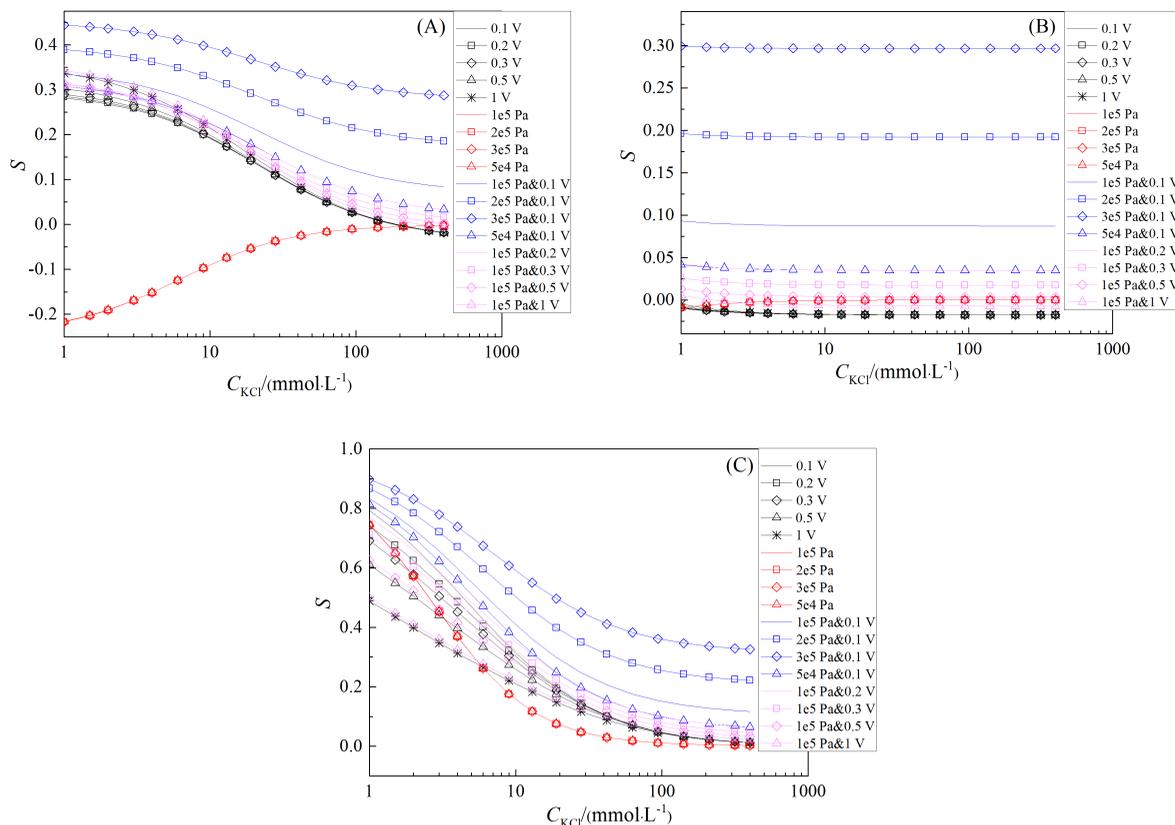


图 2 在施加不同压力和电压(黑线代表只施加电压, V_0 的值分别为 0.1 V、0.2 V、0.3 V、0.5 V 和 1 V; 红线代表只施加压力, 压力的值分别为 1×10^5 Pa、 2×10^5 Pa、 3×10^5 Pa 和 5×10^4 Pa; 蓝色和玫红代表同时施加电压和压力; 其中, 蓝色表示保持电压 V_0 的值为 0.1 V 不变, 只改变压力的大小; 玫红表示保持压力的值为 1×10^5 Pa 不变, 只改变电压的大小)的情况下, 纳米孔的选择度 S 随背景盐浓度 C_{KCl} 的变化情况. 其中, 聚电解质链到膜壁表面的移植密度为 $\sigma_m = 0.1$ 链 \cdot nm $^{-2}$, (A): pH=2.2, (B): pH=5, (C): pH=9.

Fig. 2 S - C_{KCl} curves at different values of pressure and voltage (Black lines represent the situations where only a voltage is applied and V_0 is 0.1 V, 0.2 V, 0.3 V, 0.5 V and 1 V, respectively; red lines represent the situations where only a pressure is applied and pressure is 1×10^5 Pa, 2×10^5 Pa, 3×10^5 Pa and 5×10^4 Pa, respectively; blue and rose-colored lines represent the situations where both a voltage and a pressure are applied, and blue lines represent the situations where the value of the voltage is kept to be 0.1V and the value of the pressure is changed while rose-colored lines represent the situations where the value of the pressure is kept to be Pa and the value of the voltage is changed) when $\sigma_m = 0.1$ chains \cdot nm $^{-2}$, pH=2.2 (A), pH=5 (B) or pH=9 (C).

与压力同时存在的情况下, 只改变电压的大小, 会对选择度造成影响, 但是这种影响的大小也会受到浓度 C_{KCl} 的制约. 5) 在各种 pH 值下, 同时施加电压和压力, 并且保持电压不变(蓝线), 增加压力, 能有效增大选择度, 并且选择度的差值不会随着浓度的增大而减小. 这说明, 在电压与压力同时存在的情况下, 只改变压力的大小, 能有效地改变纳米孔的选择度, 且不同于电压, 压力对选择度的影响在任何 pH 值下都是单向(增大压力, 选择度增大)的, 压力对选择度的影响对包含高浓度溶液的纳米孔同样适用.

因此, 与电压对选择度的影响相比, 压力对选择度的影响, 具有单向性(在任何 pH 值下, 增大压力, 选择度增大)、不受 pH 值的影响(在电荷平衡状态下也能改变选择度)、不受溶液浓度 C_{KCl} 限制(在高浓度下也能有效改变选择度)等优点.

为了进一步直观地看出压力对选择度的影响, 图 3 显示了在不同溶液 pH 值、浓度 C_{KCl} 的情况下的不同电压值时的选择度 S —压力曲线. 由图可知, 1) 在任何 pH 值、任何浓度下, 不加电压, 只施加压力, 压力的大小对选择度没有影响(图中黑色直线). 这说明, 压力必须在电压存在的情况下,

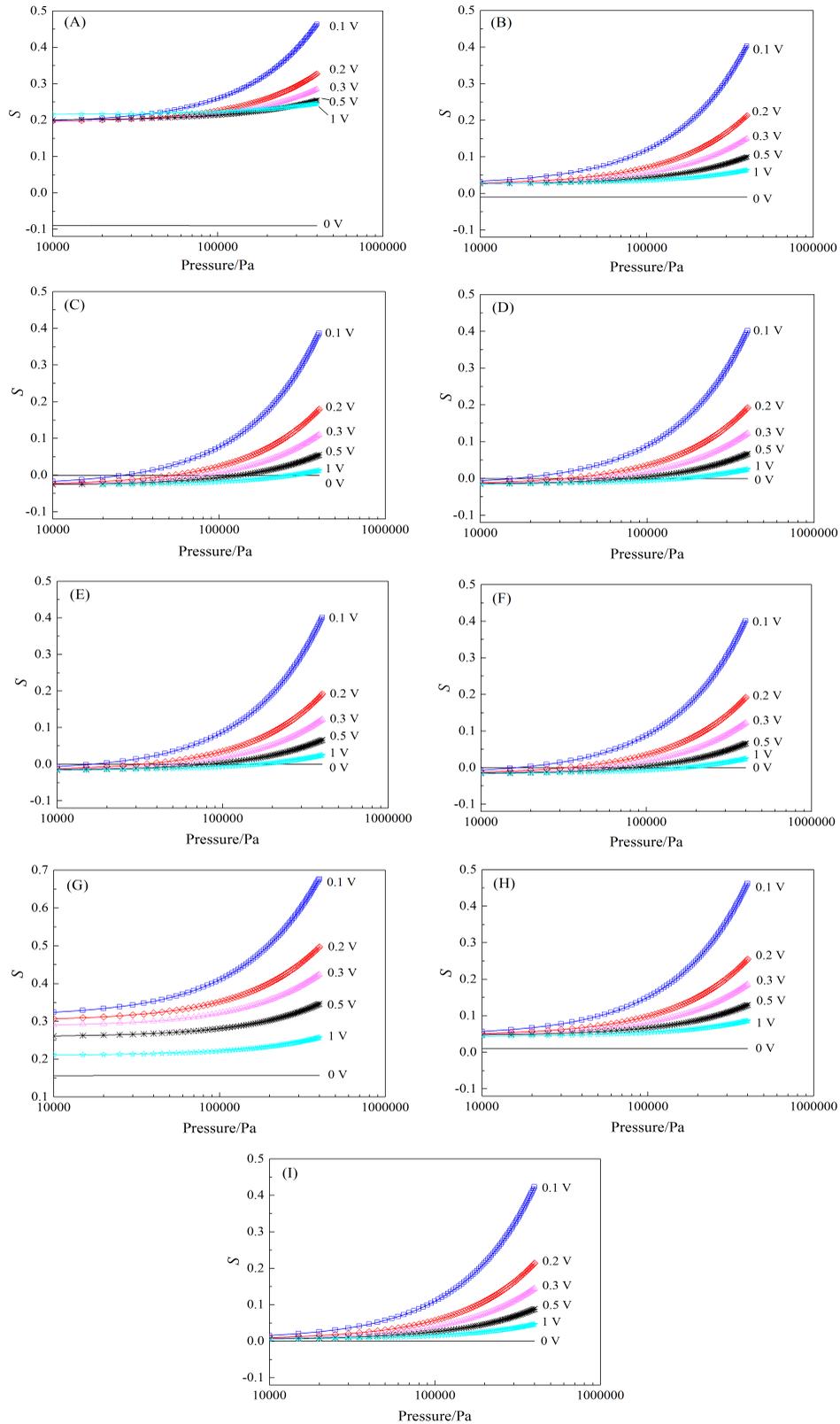


图 3 在施加不同电压(分别为 $V_0=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1$ V)的情况下,纳米孔的选择度随压力的变化情况,其中,聚电解质链到膜壁表面的移植密度为 $\sigma_m = 0.1$ 链 $\cdot \text{nm}^2$, (A) ~ (C): pH = 2.2, (D) ~ (F): pH = 5, (G) ~ (I): pH = 9, (A)、(D)、(G): $C_{\text{KCl}} = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (B)、(E)、(H): $C_{\text{KCl}} = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (c)、(f)、(i): $C_{\text{KCl}} = 1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Fig. 3 S -Pressure curves at different values of voltage ($V_0=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1$ V) when $\sigma_m = 0.1$ chains $\cdot \text{nm}^2$, pH = 2.2 (A) ~ (C), pH = 5 (D) ~ (F), pH = 9 (G) ~ (I); $C_{\text{KCl}} = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (A, D, G); $C_{\text{KCl}} = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (B, E, H); $C_{\text{KCl}} = 1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (C, F, I)

才能起到改变选择度的作用. 2) 在任何 pH 值、任何浓度下, 施加一定的电压, 增大压力, 选择度会随之增大, 且压力越大, 选择度增大的速度越快. 这说明, 在有电压存在的条件下, 压力对选择度的影响, 总是单向的, 这样便于外界压力对选择度的控制. 3) 在任何 pH 值、任何浓度下, 外加电压越小 (不能为零), 选择度随压力增大得越快. 这说明, 可以通过电压与压力的组合来灵活控制选择度的变化趋势及变化速度.

因此, 作者可以在外界电压条件难以满足的情况下, 通过施加压力来获得期望的选择度; 在溶液接近电荷平衡的状态下或者纳米孔所含溶液浓度 C_{KCl} 较高的情况下, 作者可以通过在电压的基础上同时施加外界压力来有效控制纳米孔的选择度, 从而弥补单纯电压控制的局限性; 此外, 用压力控制选择度具有方向固定 (在任何情况下, 压力增大, 选择度也增大), 速度可调 (改变固定电压的大小, 可以有效调节压力控制选择度变化的速度) 的优点, 用压力与电压结合的方式控制选择度, 更灵活可控, 且比单纯的电压控制更易达到较高的选择度.

3 结论

使用由改进的斯托克斯-布林克曼方程和多离子的 PNP 方程组成的连续统一体模型来研究具有 pH 值可调聚电解质刷的锥形纳米孔中的离子选择度的影响因素. 首次提出在纳流体设备两端施加压力来提高离子选择度, 综合研究了溶液浓度、pH 值、施加的电压和压力对选择度的影响, 结果显示, 纳米孔中的离子选择度高度取决于溶液的性质和施加的电压和压力, 但电压对选择度的影响会受到溶液的 pH 值和浓度的制约, 且影响的方向和影响的速度具有不可控性, 而施加压力对选择度的影响不会受到溶液 pH 值和浓度的制约, 方向单一且对选择度的改变速度可控, 增大压力 (在任何溶液 pH 值和浓度下), 选择度 S 变大, 固定电压越小 (不能为零), 压力对选择度的提高越快. 该结果提供了对可调 pH 值的离子选择度的一个新的解决方案, 并提供了设计针对 pH 值可调应用的带有聚电解质刷的纳米孔的指导方针.

参考文献 (References):

[1] Xu H, Lei J. Learning from nature: building bio-inspired smart nanochannels[J]. ACS Nano, 2009, 3(11): 3339-3342.
[2] Plesa C, Kowalczyk S W, Zinsmeister R, et al. Fast

translocation of proteins through solid state nanopores[J]. Nano Letters, 2013, 13(2): 658-663.
[3] Pang P, He J, Park J H, et al. Origin of giant ionic currents in carbon nanotube channels[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 7277-7283.
[4] Vlassioug I, Smirnov S, Siwy Z. Ionic selectivity of single nanochannels[J]. Nano Letters, 2008, 8(7): 1978-1985.
[5] Ai Y, Zhang M, Sang W J, et al. Effects of electroosmotic flow on ionic current rectification in conical nanopores[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114 (9): 3883-3890.
[6] Dzmitry H, Perry J M, Jacobson S C, et al. Propagating concentration polarization and ionic current rectification in a nanochannel-nanofunnel device[J]. Analytical Chemistry, 2011, 84(1): 267-274.
[7] Jung-Yeul J, Punarvasu J, Leo P, et al. Electromigration current rectification in a cylindrical nanopore due to asymmetric concentration polarization[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(8): 3128-3133.
[8] Ying-Chih W, Stevens A L, Jongyoon H. Million-fold pre-concentration of proteins and peptides by nanofluidic filter [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(14): 4293-4299.
[9] Adrien P, Clément N, Anne-Marie H G, et al. Electropre-concentration with charge-selective nanochannels[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(24): 9542-9550.
[10] Rhokyun K, Sung Jae K, Jongyoon H. Continuous-flow biomolecule and cell concentrator by ion concentration polarization[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(19): 7348-7355.
[11] Yeh L H, Zhang M, Qian S, et al. Ion concentration polarization in polyelectrolyte-modified nanopores[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(15): 8672-8677.
[12] Cheng L J, Guo L J. Rectified Ion transport through concentration gradient in homogeneous silica nanochannels [J]. Nano Letters, 2007, 7(10): 3165-3171.
[13] Kubeil C, Bund A. The role of nanopore geometry for the rectification of ionic currents[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(16): 7866-7873.
[14] Zhang B, Ai Y, Liu J, et al. Polarization effect of a dielectric membrane on the ionic current rectification in a conical nanopore[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(50): 24951-24959.
[15] Singh K P, Kumar M. Effect of nanochannel diameter and debye length on ion current rectification in a fluidic bipolar diode[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(46): 22917-22924.
[16] 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 Letters, 2007, 7(4): 1022-1025.

- [17] Yeh L H, Xue S, Sang W J, et al. Field effect control of surface charge property and electroosmotic flow in nanofluidics[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(6): 4209-4216.
- [18] Chih-Chang C, Yutaka K, Kyojiro M, et al. Numerical simulation of proton distribution with electric double layer in extended nanospaces[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(9): 4468-4474.
- [19] Wen-Jie L, Holden D A, White H S. Pressure-dependent ion current rectification in conical-shaped glass nanopores [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (34): 13300-13303.
- [20] Li-Hsien Y, Mingkan Z, Shizhi Q. Ion transport in a pH-regulated nanopore[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(15): 7527-7534.
- [21] Antonio A, Patricio R, Elena G G, et al. A pH-tunable nanofluidic diode: electrochemical rectification in a reconstituted single ion channel[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(110):21205-21209.
- [22] Wanunu M, Meller A. Chemically modified solid-state nanopores.[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(6):1580-1585.
- [23] Li-Hsien Y, Mingkan Z, Shizhi Q, et al. Ion concentration polarization in polyelectrolyte-modified nanopores[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(15): 8672-8677.
- [24] Zeng Z P, Ai Y, Qian S Z. PH-regulated ionic current rectification in conical nanopores functionalized with polyelectrolyte brushes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(6):2465-2474.
- [25] Wen-Jie L, Holden D A, White H S. Pressure-dependent ion current rectification in conical-shaped glass nanopores [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (34):13300-13303.
- [26] Orit P, Mario T, Martin K, et al. Morphology control of hairy nanopores[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4737-4747.
- [27] Mario T, Yitzhak R, Igal S. Ion transport and molecular organization are coupled in polyelectrolyte-modified nanopores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(44): 17753-17763.
- [28] Mario T, Yitzhak R, Igal S. Transport rectification in nanopores with outer membranes modified with surface charges and polyelectrolytes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9085-9097.
- [29] Ralf Z, Dirk K, Martin K, et al. Electrokinetics of a poly (N-isopropylacrylamid-co-carboxyacrylamid) soft thin film: evidence of diffuse segment distribution in the swollen state[J]. *Langmuir*, 2010, 26(26): 18169-18181.
- [30] Vlasiouk I, Smirnov S, Siwz Z. Ionic selectivity of single nanochannels[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(7): 1978-1985.
- [31] Basit Y, Mubarak A, Reinhard N, et al. Single conical nanopores displaying pH-tunable rectifying characteristics. Manipulating ionic transport with zwitterionic polymer brushes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(6): 2070-2071.
- [32] Ali M, Ramirez P, Mafé S, et al. A pH-tunable nanofluidic diode with a broad range of rectifying properties[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(3): 603-608.

Effect of Pressure on Ion Selectivity in Biomimetic Nanopores with pH-Tunable Polyelectrolyte Brushes

SHAN Hui-xia¹, ZENG Zhen-ping^{1*}, YE Li-xian², SHU Feng^{1,3}

(1. School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China;

2. Department of Chemical and Materials Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Yunlin 64002, Taiwan; 3. China Research Institute of Radiowave Propagation, Qingdao 266107, P. R. China)

Abstract: Biomimetic ionic channels of synthetic nanopores functionalized with pH-tunable polyelectrolyte (PE) brushes have significant application potentials for active transport control of ions, fluids, and bioparticles on the nanoscale. Ion selectivity is an important phenomenon of ion transport in nanofluidic devices, which has great theoretical significance and practical values. We propose a pressure control scheme to control the ion selectivity in biomimetic nano-systems with pH-tunable PE brushes. Effects of the solution properties (i.e., pH and background salt concentration), the applied voltage and pressure on ion selectivity are comprehensively investigated. The results show that ion selectivity is sensitive to pressure. Unlike the influence of voltage on ion selectivity which is subject to pH and background salt concentration with uncertain directions and uncontrollable speeds, the influence of pressure on ion selectivity is not restricted by the properties of the solution, and has fixed directions and flexible and controllable speeds. The obtained result is a good inspiration for the design of synthetic nanopores functionalized with pH-tunable PE brushes.

Key words: pH-tunable polyelectrolyte layer; synthetic nanopore; ion transport; ion selectivity