

生物、环境和材料领域中水的重要性与相关应用*

万荣正 雷晓玲 陈济舸 方海平[†]
(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2016-10-21 收到

[†] email: fanghaiping@sinap.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20161104

Applications of water research in biology, the environment and material science

WAN Rong-Zheng LEI Xiao-Ling CHEN Ji-Ge Fang Hai-Ping[†]
(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

摘要 水广泛存在于自然界中, 在地球表面的各种过程中起到重要的作用, 因此水科学研究中, 与其他学科的交叉研究非常重要。其他领域的科学研究以及实际应用的需求, 也会刺激水科学研究的进一步发展。文章通过介绍近期在生物、环境和材料等领域中与水相关的科学研究进展与应用, 讨论水在这些领域中的重要性, 以及水科学研究在这些领域中的应用前景。

关键词 水, 生物, 环境, 材料

Abstract Water is universal in nature, and plays a major role in many processes on our Earth. Hence, interdisciplinary research is very important in the study of water science, which will thus also be stimulated by the development and requirements of other fields. This article reviews the recent research progress and applications involving water in biology, environmental science, and the material sciences, with discussions on the important role and application prospects of water in these fields.

Keywords water, biology, environment, material

1 引言

水是自然界最丰富、最重要的物质, 有很多独特的甚至反常的性质, 因此水一直是重要的科学研究对象。水科学主要研究水的物理、化学、生物等特征, 分布、运动、循环等规律, 开发、利用、规划、管理和保护等方法。随着人类社会的发展, 越来越多的水问题如水资源短缺、水污

染、洪水灾害等逐渐引起全球各个国家的关注, 因而近年来对于水科学的研究得到了高度重视。同时, 由于在许多其他领域的相关过程中水都发挥了关键的作用, 因而和其他学科的交叉研究对于水科学的研究非常重要。本文将主要介绍最近在生物、环境以及材料领域中与水相关的科学研究进展和应用。

2 生物领域中的应用

水分子是生命体的主要构成成分, 水科学研

* 国家自然科学基金重大项目(批准号: 11290164), 中国科学院重点研究项目(KJZD-EW-M03), 国家自然科学基金面上项目(批准号: 11574339, 11474299)

究在生物领域一直有着广泛的应用。研究发现,水分子不仅仅是生命活动的“背景溶剂”,水分子在生物表面具有精细结构,是一个积极的参与者。上个世纪60年代,生物水的概念就被提出^[1, 2],人们把在生物分子表面水合层中与生物分子最邻近区域中的水分子,称为“生物水”^[3, 4]。近年来越来越多的实验方法被用来研究生物水的时空结构,包括超快光、红外光和太赫兹光谱、电子和核磁共振,以及X光、中子光谱和中子散射等,研究内容涵盖了生物分子(如蛋白质、核酸、生物膜等)界面上的水分子的空间拓扑形貌和动力学特点,如氢键结构、过渡状态等等^[5, 6]。

研究发现,对于蛋白质与核酸等生物分子而言,水分子在它们结构的形成、稳定性以及功能的实现中发挥着重要作用^[7],而水合力是蛋白质分子三维结构形成的驱动力^[8],导致蛋白质的折叠,形成具有特定功能的结构形态^[9]。水分子的动力学过程及氢键网络维持了蛋白质结构的稳定性和保证了其功能的实现^[10, 11]。水分子被发现不仅与蛋白质分子表面有相互作用,而且能够深埋在蛋白质分子的内腔,直接与蛋白质分子内部的骨架和侧链相互作用,甚至有可能形成2—3个水分子的团簇,这些在特定结合位点的水分子直接

关联着蛋白质的功能,应该作为蛋白质分子的一部分来看待^[12]。同时,研究还发现调整蛋白酶的水合情况能改善其催化活性,蛋白质分子的活性位点与周围水环境的相互作用影响蛋白质分子的柔性,这对蛋白酶催化活性所需的构象变化有重要影响^[13]。在溶液中,蛋白质分子构象的灵活变化包含了一系列在晶体结构中没有看到的水分子结合位点,这些水分子直接影响蛋白质分子实现其功能^[14, 15]。比较蛋白质分子而言,临近核酸分子周围的水分子,以及核酸沟内的水分子对核酸形成双螺旋结构,以及维持结构稳定性具有重要影响^[16, 17]。相对于DNA分子,RNA额外多一个氧原子以及存在较多未配对的碱基,水分子在RNA—RNA以及RNA—蛋白识别过程中会发挥更加重要的作用^[18, 19]。

水分子的生物功能不仅体现在维持生物分子结构的稳定性方面,在生物膜与纳米结构体发生相互作用的过程中,水分子的行为表现得更为复杂。如图1(a), (b)所示,最近在对与生物膜中磷脂分子的自组装形式类似的二维羧基烷链自组装表面进行研究时发现,在此自组装表面上,水分子能够嵌入二维羧基烷链,与二维羧基烷链形成一个完整稳定的复合结构。这个自组装表面上的复合结构包含了一个完整的氢键网络结构,减少了与在这个结构之上的水分子的相互作用,导致二维羧基烷链自组装表面的疏水性明显地增加^[20]。这表明水分子作为一个主动的参与者,可以与生物分子产生相互作用,从而影响了相关的生物过程。在最近的氧化石墨烯抗菌的研究中,一种可能分子机制表明氧化石墨烯是通过大量抽取细胞膜上的磷脂分子,来破坏细胞膜结构,从而导致细胞死亡的。如图1(c)所示,在氧化石墨烯抽取细胞膜中的磷脂分子的作用过程中,水分子被发现起到关键作用,水分子直接参与、且主动地将磷脂分子的亲水端“拉”出细胞膜的磷脂双分子层结构,而后磷脂分子的疏水尾部沿着氧化石墨烯的疏水区域爬出^[21]。

在生命体系中,水分子在蛋白通道

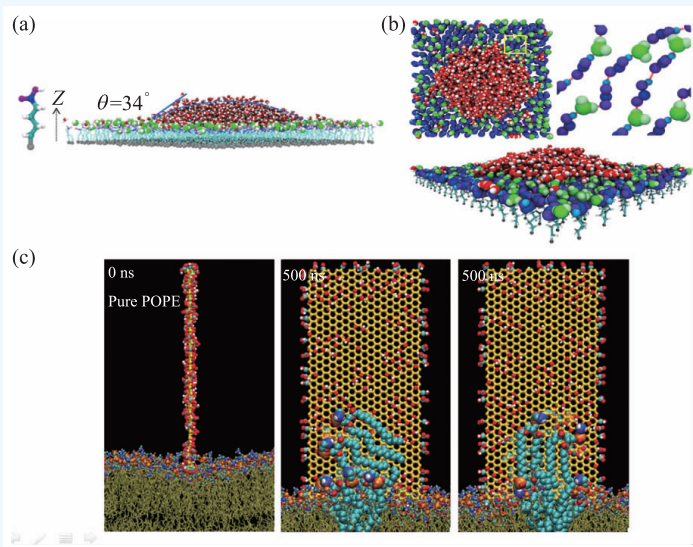


图1 (a)二维羧酸仿生表面的水滴;(b)水分子与二维羧基烷链形成的完整稳定复合结构;(c)氧化石墨烯通过水分子将磷脂分子的亲水端“拉”出细胞膜的磷脂双分子层结构

(如离子通道和细胞核孔蛋白等)的生物功能,如细胞的信号传递、能量转换、电位调控、物质交换、以及系统功能调控中也发挥了极为重要的作用。2003年, Peter Agre 等发现跨膜水通道蛋白是专门跨细胞膜运输水分子的通道,为此获得诺贝尔化学奖。在细胞膜蛋白通道中,水分子间通常会形成氢键单链且协同运动,这种水分子的单链结构是跨膜水通道蛋白高效运输的关键^[22]。利用水分子在狭窄通道内形成的这种准一维水链(图2(a))的流动性对管壁的形变、周围环境的电荷变化的响应特性,可以设计具有优秀开关特性的纳米尺度水通道^[23, 24]。如图2(b)所示,利用质子在这种准一维水链上的快速传输特性,可设计能让质子通过而同时只有非常少量的水能通过的质子通道^[25]。另外参考生物水通道蛋白上的电荷分布,还设计了能使纳米管内水分子定向运动的纳米水泵^[26, 27]。如图2(c)所示,同样受生物水通道蛋白中准一维水分子单链结构的启发,研究人员还提出可以放大水中微弱信号的Y型管放大器,同时也具有信号传递与分流功能,考虑到电偶极之间作用随距离衰减远快于电荷之间作用,这样的信号传递方式可以克服纳米尺度的信号容易被干扰的困难^[28, 29]。

惰性气体麻醉现象是另一个水科学研究在生物中的有意思应用,该问题已经困扰医学界近200年。如图2(d)所示,近期研究发现惰性气体包括氮气都是疏水气体,它们会在纳米尺度水环境中形成聚集结构,强烈地与常见的蛋白质结构域(Src-homology 3)结合在一起,致使其损失生物活性。比较之下,分散的气体分子并没有特定的相互作用^[30],这些气体分子在生物体内的水分子环境下只有达到一定浓度条件才能聚集产生麻醉效应,才是惰性气体麻醉作用的关键。

惰性气体麻醉现象是另一个水科学研究在生物中的有意思应用,该问题已经困扰医学界近200年。如图2(d)所示,近期研究发现惰性气体包括氮气都是疏水气体,它们会在纳米尺度水环境中形成聚集结构,强烈地与常见的蛋白质结构域(Src-homology 3)结合在一起,致使其损失生物活性。比较之下,分散的气体分子并没有特定的相互作用^[30],这些气体分子在生物体内的水分子环境下只有达到一定浓度条件才能聚集产生麻醉效应,才是惰性气体麻醉作用的关键。

3 环境领域中的应用

随着世界人口的爆炸式增长和工业用水量的

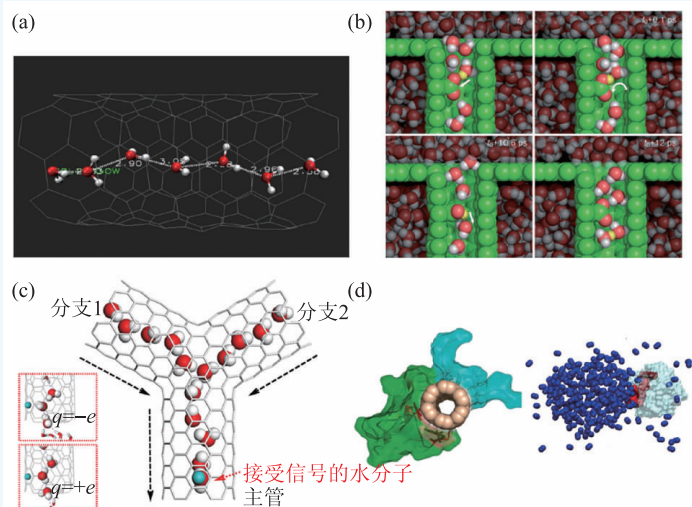


图2 (a)水分子在狭窄通道内形成的准一维水链;(b)人工设计的质子通道;(c)基于水分子链的Y型管信号放大器,同时也可以起到传递和分流信号的作用,左侧小图中显示了当外加正电荷和负电荷靠近主管时,接受信号的水分子以及附近水分子的构型;(d)惰性气体在纳米尺度水环境中形成聚集结构,与常见的蛋白质结构域结合在一起,致使其损失生物活性

激增,全世界范围内出现了严重的水资源危机。世界粮农组织的最新统计显示,截止2012年,大约有12亿人,即世界人口的近五分之一,生活在物理性缺水地区,另有5亿人正在接近这一境况。由于工业生产和农业活动的扩大,重金属污染(主要是Cd, Pb, As, Hg, Cu, Cr等)和富营养化(主要是以离子态形式存在的N和P)已成为全球普遍存在的水质问题。而我国的淡水资源匮乏问题尤其严重,我国是世界上十三个贫水国之一,仅西南的贵州、云南、四川、重庆和广西就有超过两千万的人处于缺水的境况。随着我国人口增长和工业化的发展,水污染问题将进一步成为今后一段时间内面临的重大问题。因而解决淡水资源匮乏,以及治理污染始终是水科学重点发展方向之一。

淡水资源的缺乏在干旱地区尤其严重,而即便在一些干旱地区,在空气湿度超过95%时,也会有很高的概率形成雾,这些雾由大量直径1—40 μm的水滴组成,这构成了空气中的隐性水资源^[31]。利用特殊装置将雾中所含的隐性的水资源转换为显性的可利用的水资源,即雾水收集,是解决水资源问题的一个出路^[31—33]。雾水收集的关键是设计构筑具有特殊界面性质的材料。在自然

界,一些生物经过了亿万年的进化选择,发展出了特殊的生存技巧,典型的如生存于纳米比亚沙漠的沐雾甲虫^[34],以及晨雾中挂满水滴的蜘蛛丝^[35]。中国科学院理化技术研究所的江雷院士团队通过对自然界中这些现象深入的研究,建立了依靠结构梯度驱动小液滴进行定向收集的新型雾水收集模型,并在此基础上制备了类蜘蛛丝结构的仿生纤维,系统研究了纺锤结的尺寸以及纺锤结的间距对其雾水收集效率的影响。除此之外,通过改变纺锤结的化学组成或表面粗糙度^[36],或者在纺锤结上引入智能响应性分子^[37, 38],如热响应性的含有PNIPAAm链段的聚合物分子,光响应性的含有偶氮苯链段的聚合物分子等,还实现了控制凝结在仿蜘蛛丝纤维上的小液滴朝向或远离纺锤结的方向运动。随后该研究团队又对生长于沙漠的植物仙人掌的抗旱奥秘进行探索,发现了仙人掌上的一整套多尺度结构和多功能集成的雾水收集系统^[39],这一发现为设计制备具有高效雾水收集性能的界面材料提供了进一步的借鉴和参考。最近,美国德克萨斯大学阿灵顿分校的罗成教授用两步气相生长的办法制备了具有分支结构的ZnO锥形纳米线,同样能够依靠锥形结构定向收集雾气中的小液滴,且由于其高度支化性,该结构展示了比天然仙人掌还要高的雾水收集效率^[40]。

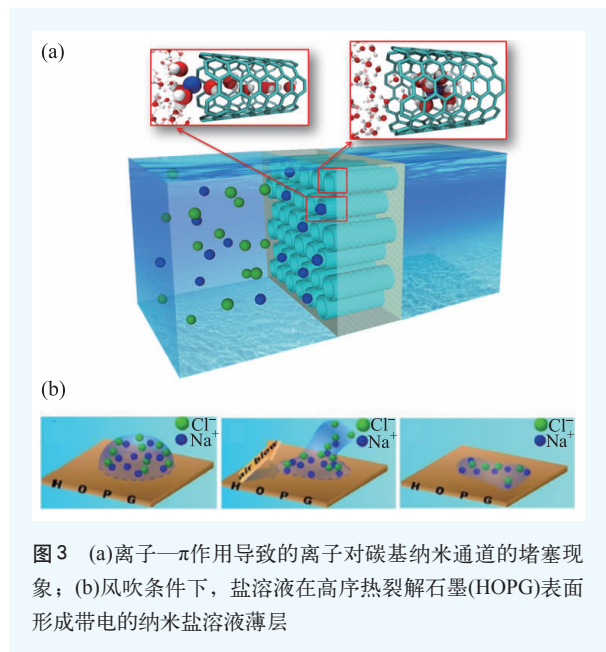


图3 (a)离子- π 作用导致的离子对碳纳米通道的堵塞现象;(b)风吹条件下,盐溶液在高序热裂解石墨(HOPG)表面形成带电的纳米盐溶液薄层

这些研究显示了通过对水在有特殊界面性质的材料上的输运行为的研究,可以设计制备具有高雾水收集效率的人工材料。

另一方面,在淡水资源缺乏的同时,地球表面有71%的面积被海水覆盖,因而用反渗透膜对海水和污水进行处理也成为应对日趋紧张的水资源危机的另一个常用的技术。新型纳米碳基材料如碳纳米管具有很好的水渗透能力,效率远远超过商业反渗透膜^[41, 42]。近年来大量的基于经典力场的理论结果认为,拥有纳米尺度管径的碳纳米管在保持高效水渗透的同时,能保持完全的选择性渗透的性能^[43, 44]。基于这种特性制备的高效反渗透膜可以生产出极高品质的产水,大大降低系统能耗,削减污水处理的成本。但是自数年前提出该机制至今并没有这方面的相关实验进展。近期在研究离子与石墨/石墨烯表面特殊作用的大量工作基础上,发现污水中的阳离子和碳纳米管之间的强非共价键相互作用可能会对碳纳米管的滤水性能起决定作用(图3(a))。研究结果显示,由于钠离子与碳纳米管之间存在着强的阳离子- π 相互作用,使得部分钠离子吸附在碳纳米管的管口位置,堵塞了管口,从而阻断了水在碳纳米管内传输,大大降低了碳纳米管作为高效的污水过滤材料的应用价值。基于这样的认识,人们提出了针对性的改进方案,可以在保持100%的渗透选择性的条件下,将碳纳米管在污水中的水渗透性能提高到接近($>60\%$)其在纯水中的性能,远远大于现在的商用膜。这种使用较窄的碳纳米管制备得到的复合膜的性能理论上大大超过现在使用的滤膜材料,使得污水处理的能耗减小,成本下降,并有可能最终解决高污染水体的水处理问题。

水科学研究在环境治理中的另一应用来自于研究水膜对雾霾的形成和稳定机制的影响。近来雾霾的频繁发生已经严重影响到人们的日常生活,然而其形成的微观机制还一直不清楚。考虑到雾霾颗粒的主要来源是汽车尾气和化工厂中化石燃料的不完全燃烧,以及农村焚烧秸秆的烟尘。这些颗粒物的共同特征是带有不饱和碳基材料形成的内核,具有丰富的含 π 电子的芳环结

构。而钠离子与氯离子在类石墨表面吸附能存在巨大差异,在风吹条件下,盐溶液可以在石墨表面形成带电的纳米盐溶液薄层(图3(b)),该带正电盐溶液薄膜已经在实验中得到验证^[45]。进一步的分子动力学模拟研究了其对碳基颗粒分散和聚集行为的影响,发现疏水碳基表面形成的水膜可能对理解其粘连长大有着重要的意义。水膜可以粘连两个颗粒,从而使其长大凝聚成更大的颗粒,而随着颗粒的长大所带电量也越大,颗粒之间的静电排斥,会使颗粒停止长大,从而悬浮在空中,给出了雾霾的疏水颗粒生长机制的全新解释。大气中碳基颗粒表面水膜结构稳定性可以影响其聚集行为,这为寻找促进其凝聚的方法提供了理论依据,从而为雾霾治理和工业除尘提供重要参考。

在治理土壤的重金属污染方面,水科学研究也有不少进展。随着工矿业等人为活动的加剧,土壤的重金属污染到了十分突出的程度。重金属可在植物体内富集,通过食物链迁移到人体内,严重威胁到了人类的健康。目前治理土壤重金属污染的途径主要有两种:改变重金属在土壤中的存在形态,使其固定,降低其在环境中的迁移性和生物可利用性;从土壤中去掉重金属,使其存留浓度接近或达到背景值。研究发现,因离子- π 作用,金属离子在碳基材料表面具有离子富集现象;价态较高的重金属,如 Cd^{2+} , Cr^{2+} 在碳基材料表面的吸附能比土壤中常见的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 明显要强^[46-49]。在重金属污染的土壤修复过程中,碳基材料在重金属固定中的作用及机制有利于其对重金属污染土壤的阻控和修复。利用碳基材料对重金属离子的直接快速吸附,或通过碳基材料表面高价态的重金属离子对低价态金属的离子取代,达到从土壤中迁出重金属的目的。碳基材料中,比如生物碳是一种新型的环境多功能材料,由于其特殊结构和性质,生物碳施入土壤后,除了吸附重金属离子,还可使土壤容重降低,总孔隙率提高^[50],增大水分入渗的速率,提高土壤的持水特性^[51],对作物生长有积极的影响。碳基材料在土壤改良、土壤固碳、土壤污染控制与修复、减少化肥施肥等领域具有巨大的应用潜力,可望同步实现土壤污染缓解和固碳的双重目标,

引起了国际环境和土壤领域的极大关注。

随着科学发展和技术的进步,水资源在能源存储、开采、使用过程中起到了越来越重要的作用。但是,在这一过程中对水资源的浪费和污染也成为制约能源可持续发展的一个重要因素。因此,水科学的研究可以使得有限的可用水资源更大地发挥它的效用。这其中比较具有代表性的是水科学研究在页岩气开采中的应用。页岩气是目前非传统能源领域的一个前沿,受到了广泛的关注,特别是上个世纪90年代在水平钻井和水力压裂这两项关键性技术得到突破之后,页岩气更是引导了一项产业技术革命。其中的水力压裂技术就是以水资源作为基础来进行的。水力压裂技术从上个世纪40年代开始得到了不断发展成熟^[52-54],同时,也带了很多问题,如开采过程中需要消耗大量的水资源以及返排的含有大量化学试剂的压裂液的处理,以及残留在缝隙中压裂液对环境的影响等等。针对这些制约因素,相应的理论以及试验工作都在进一步研究中。美国德克萨斯理工大学E.A.Hernandez等提出在水力压裂过程中模拟优化模型来减少水的消耗和在缝隙中水的残留^[55],可以有效减少水资源的消耗,增加返排率降低残留率,从而进一步提高页岩气的产量。另外中国石油大学张磊等利用马尔科夫链-蒙卡方法模拟给出了压裂液返排率低的问题的理论解释,为这一个问题解决提供了理论基础和引导方向^[56]。此外,针对在水力压裂过程中,由于使用亲水支撑剂颗粒导致的水锁效应,研究也发现颗粒表面的不同亲疏水性图样拓扑结构能够加速疏水气体的渗透的概念,通过纳米技术成功制备了纳米尺度的功能性颗粒,兼顾水溶性运输的便利性的同时提高出气效率,与表面均匀分布的不同亲疏水颗粒相比具有明显的优势。利用离散的图样拓扑结构,提出消除水锁阻塞的新方法:即向产生水锁的孔道内添加功能性粉体,来消除水锁效应,无需完全排除水份,即可获得极高的出气效率,提高油气产量^[57]。

4 材料领域中的应用

含水环境是日常生活和工业生产中最常见的一种环境,可以说大部分的材料都与水汽有所接

触或处于潮湿环境中。水科学研究在材料领域的应用主要体现在研究水环境对于材料结构与性质的影响。金属、金属氧化物、碳、硅等，作为最常见的固体矿物质及工业原料，已为人们熟知上千年。在传统的物理化学过程中，水被当作溶剂环境来考虑，人们并没有过多考虑水参与化学反应过程及其对固体表面结构和性质可能造成的影响。其实水是一种特殊的极性分子，极易在分子间形成丰富的氢键，并且具有极为复杂的相图，会对材料表面的电子结构产生很大影响。2010年，美国弗吉尼亚大学的Robert Davis教授等发现了高酸性条件下乙醇在金和铂表面的氧化反应效率会明显提高，其原因被归结于界面水直接参与了该化学反应^[58]；美国Tulane大学的Diebold教授小组和普林斯顿大学的Selloni教授小组合作，对于TiO₂不同表面的水分子结构作了大量的实验和理论分析，发现台阶位点的化学活性低于无缺陷表面的化学活性这一出乎意料的结果^[59]。理论研究也发现，水可以在小尺寸金团簇表面促进氧气分子的分解，进而提高氧化反应效率^[60]。

同时一些研究表明水环境可能会显著改变固体表面结构。丹麦托普索催化公司(Haldor Topsøe A/S)的Henrik Topsøe教授和合作者报道了利用水

蒸气改变Cu纳米颗粒的形貌的惊人发现^[61]。芬兰坦佩雷技术大学的Valden等人研究CrFe合金制备的不锈钢材料的过程中发现水可能引起Cr原子在CrFe合金表面富集^[62]。中国科学院上海应用物理研究所高崑研究员团队对于二氧化钛表面的研究也发现，水分子的吸附可以显著降低二氧化钛亚表层氧缺陷的稳定性(图4)，从而可能引起氧缺陷从亚表层向表层迁移并引起界面水分解的现象^[63]。通过研究硅量子点的荧光机制发现，水环境下水分子通过影响硅量子点的电子结构，进而导致了其荧光特性的奇异变化。如图4所示，当3个水分子和4个水分子团簇吸附在硅量子点表面上时，其荧光光谱展现一个双频带，表现为两个发射峰集中在紫外光区域(~366 nm)和近红外区域(~510 nm)。其背后的物理机制是，3个和4个水分子吸附在硅量子点表面提供了弱弹性反应的环境，导致硅量子点存在自陷态激子，进一步分析其几何结构发现二聚体硅硅键被拉长，进而形成一种弱键^[64]。这些发现展示了水环境可能对于固体材料的表面结构产生影响，因而材料表面亲/疏水、催化活性、光电磁等的内在物理化学特性在水溶液(蒸汽)环境中可能发生变化，并影响各种复杂晶面结构在水溶液中的稳定性。这方面的研究也对于深入理解腐蚀现象发生的机理有很大的促进作用。

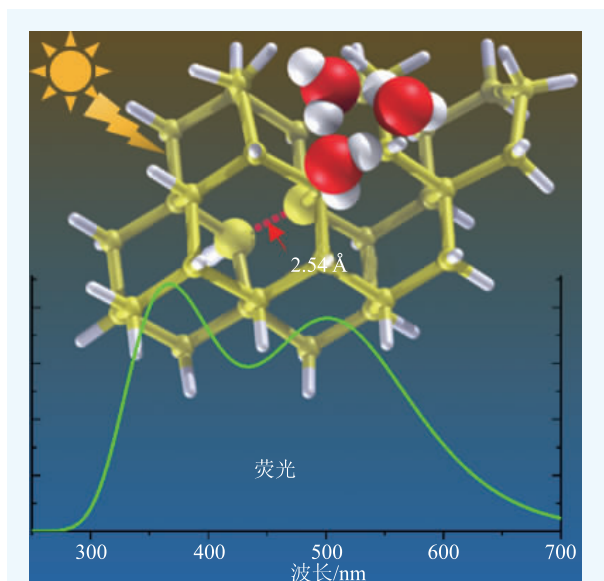


图4 低潮湿环境下硅量子点表面的双频带荧光

5 结束语

系统深入开展水科学的研究既有纯科学意义，也有保障和促进人类社会可持续发展的现实意义。近年来关于水的研究更显蓬勃之势，随着各种实验技术的发展，以及计算机运行速度的提高，大大增强了我们开展水科学研究的能力，同时其他领域的科学研究以及实际应用需求，也极大地刺激了水科学的研究。然而，由于水的复杂性和特殊性，关于水科学的研究还存留大量有争议的基本问题，将水的研究扩展到水溶液甚至含界面的水溶液范围则面临更大的挑战，当然也具有更广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Perutz M F, Rossmann M G, Cullis A F *et al.* *Nature*, 1960, 185: 416
- [2] Kauzmann W. *Advances in Protein Chemistry*, 1959, 14: 1
- [3] Nandi N, Bagchi B. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101: 10954
- [4] Pal S K, Peon J, Zewail A H. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99: 1763
- [5] Hummer G, Tokmakoff A. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141: 22D101
- [6] Pal S K, Zewail A H. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 2099
- [7] Ball P. *Chem. Phys. Chem.*, 2008, 9: 2677
- [8] Levy Y, Onuchic J N. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 2006, 35: 389
- [9] Madeira P P, Bessa A, Álvares-Ribeiro L *et al.* *Journal of Chromatography A*, 2013, 1274: 82
- [10] Kuffel A, Zielkiewicz J. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14: 5561
- [11] Heyden M, Tobias D J. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111: 218101
- [12] King J T, Kubarych K J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 18705
- [13] Giri K V, Subramanyam V. *Journal of the Indian Institute of Science*, 2013, 15: 107
- [14] Aden J, Verma A, Schug A *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 16562
- [15] Bairagya H R, Mishra D K, Mukhopadhyay B P *et al.* *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 2014, 32: 1248
- [16] Franck J M, Ding Y, Stone K *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137: 12013
- [17] Zhang Y, Zhang J, Wang W *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 6882
- [18] Kuehrova P, Otyepka M, Sponer J *et al.* *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 10: 401
- [19] Hayashi T, Oshima H, Mashima T *et al.* *Nucleic Acids Research*, 2014, 42: 6861
- [20] Guo P, Tu Y S, Yang J R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115(18): 186101
- [21] Tu Y *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2013, 8: 594
- [22] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. *Nature*, 2001, 414: 188
- [23] Wan R Z, Li J Y, Lu H J *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 7166
- [24] Li J Y, Gong X J, Lu H J *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, 104: 3687
- [25] Gu W, Zhou B, Geyer T *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50: 768
- [26] Gong X, Li J, Lu H *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2007, 2: 709
- [27] Gong X, Li J, Zhang H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 257801
- [28] Tu Y, Xiu P, Wan R *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106: 18120
- [29] Tu Y, Zhou R, Fang H. *Nanoscale*, 2010, 2: 1976
- [30] Zhang M, Zuo G, Chen J *et al.* *Sci. Rep.*, 2013, 3: 1660
- [31] Gandhidasan P, Abualhamayel H. *Water Environ. J.*, 2007, 21: 19
- [32] Olivier J. *Geo. Journal*, 2004, 61: 203
- [33] Olivier J. *Water SA*, 2002, 28: 349
- [34] Bai H, Sun R, Ju J *et al.* *Small*, 2011, 7: 3429
- [35] Zheng Y, Bai H, Huang Z *et al.* *Nature*, 2010, 463: 640
- [36] Bai H, Ju J, Sun R *et al.* *Adv. Mater.*, 2011, 23: 3708
- [37] Bai H, Tian X L, Zheng Y M *et al.* *Adv. Mater.*, 2010, 22: 5521
- [38] Feng S L, Hou Y P, Xue Y *et al.* *Soft Matter*, 2013, 9: 9294
- [39] Ju J, Bai H, Zheng Y M *et al.* *Nat. Commun.*, 2012, 3: 1247
- [40] Heng X, Xiang M M, Lu Z H *et al.* *Acs. Appl. Mater. Inter.*, 2014, 6: 8032
- [41] Majumder M, Chopra N, Andrews R *et al.* *Nature*, 2005, 438: 44
- [42] Holt J K, Park H G, Wang Y M *et al.* *Science*, 2006, 312: 1034
- [43] Corry B. J. *Phys. Chem. B*, 2008, 112: 1427
- [44] Song C, Corry B. J. *Phys. Chem. B*, 2009, 113: 7642
- [45] Shi G S, Shen Y, Liu J. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6793
- [46] Duan M Y, Song B, Shi G S *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 12104
- [47] Shi G S, Ding Y H, Fang H P. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 1328
- [48] Shi G S, Liu J, Wang C L *et al.* *Sci. Rep.*, 2013, 3: 3436
- [49] Shi G S, Wang Z G, Zhao J J *et al.* *Chin. Phys. B*, 2011, 20(6): 068101
- [50] Yu X Y, Pan L G, Ying G G *et al.* *J. Environ. Sci-China*, 2010, 22: 615
- [51] Herath H M S K, Camps-Arbestain M, Hedley M. *Geoderma*, 2013, 209: 188
- [52] Smith M B, Hannah R R. *J. Pet. Technol.*, 1996, 48: 628
- [53] Barati R, Liang J T. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131: 40735
- [54] Vengosh A, Jackson R B, Warner N *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48: 8334
- [55] Hernandez E A, Uddameri V. *Hydrogeol. J.*, 2015, 23: 1247
- [56] Zhang L, Kang Q, Yao J *et al.* *Chin. Sci. Bull.*, 2014, 59: 3197
- [57] Zhang R L, Xu Y S, Wen B H *et al.* *Scientific Reports*, 2014, 4: 5738
- [58] Zope B N, Hibbitts D D, Neurock M *et al.* *Science*, 2010, 330: 74
- [59] Gong X Q, Selloni A, Batzill M *et al.* *Nat. Mater.*, 2006, 5: 665
- [60] Gao Y, Zeng X C. *ACS Catal.*, 2012, 2: 2614
- [61] Hansen P L, Wagner J B, Helveg S *et al.* *Science*, 2002, 295: 2053
- [62] Jussila P, Ali-Loytty H, Lahtonen K *et al.* *Surf. Sci.*, 2009, 603: 3005
- [63] Li Y D, Gao Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112: 206101
- [64] Yang J R, Fang H P, Gao Y. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7: 1788