

氧化石墨烯-强聚电解质复合纳米通道薄膜及其盐差发电性能

卢佳丽 刘彦宏 陈好东 胡椿奎 方优鹏 陈夏超

Graphene oxide-strong polyelectrolyte composite nanochannel membrane and its osmotic energy harvesting performance

LU Jiali, LIU Yanhong, CHEN Haodong, HU Chunkui, FANG Youpeng, CHEN Xiachao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241029.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磺化氧化石墨烯/聚砜复合膜的制备及抗污染性能

Preparation and antifouling property of sulfonated graphene oxide/ polysulfone composite membrane

复合材料学报. 2019, 36(11): 2515–2521 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190401.003>

纳米铁-氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其力学性能

Preparation and mechanical properties of nano-iron-graphene oxide/chitosan composites

复合材料学报. 2022, 39(4): 1739–1747 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210601.003>

缓蚀型聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基防腐材料的制备与性能

Preparation and properties of corrosion inhibited poly(o-toluidine)-graphene oxide-based anticorrosive materials

复合材料学报. 2024, 41(4): 1900–1913 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230817.006>

氧化石墨烯/聚酰亚胺复合薄膜的制备及阻水性能

Preparation and water-blocking property of graphene oxide/polyimide composite film

复合材料学报. 2019, 36(1): 20–27 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180502.009>

硅聚合物-氧化石墨烯增强玻璃纤维/环氧树脂复合材料的制备与性能

Preparation and properties of silicone polymer-graphene oxide reinforced glass fiber/epoxy resin composites

复合材料学报. 2024, 41(11): 5842–5850 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240203.001>

石墨烯基聚合物复合电解质的设计、性能及其应用研究进展

Research progress on design, performance and application of graphene based polymer composite electrolytes

复合材料学报. 2021, 38(3): 680–697 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20241029.003

氧化石墨烯-强聚电解质复合纳米通道薄膜
及其盐差发电性能



分享本文

卢佳丽, 刘彦宏, 陈好东, 胡椿奎, 方优鹏, 陈夏超*

(浙江理工大学 材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 二维纳米片有序组装形成的二维纳米通道薄膜由于其可控的通道高度和密集有序的孔道排列有望形成高性能盐差发电器件。然而, 常规二维纳米通道薄膜受限于纳米片有限的极性基团密度, 无法在通道内部有效富集反离子, 导致其内部载流子浓度较低从而离子通量较差, 严重限制了这类薄膜的盐差能输出功率密度。将氧化石墨烯 (GO) 纳米片与聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 充分混合, 利用定向流场驱动两者自发有序堆叠构筑具有二维层状通道和高电荷密度的 GO-PSS 复合纳米通道薄膜。研究对比 GO-PSS 复合薄膜和常规 GO 薄膜的离子传输行为和盐差发电性能, 考察离子强度、盐差度、PSS 复合量、聚电解质类型等因素对薄膜离子传输行为和盐差发电性能的影响规律。研究表明, GO-PSS 复合薄膜比常规 GO 薄膜具有更优异的离子选择性、离子通过量和盐差发电性能。在 PSS 含量为 65% 时, GO-PSS 复合薄膜的输出功率密度高达 $11.27\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 远高于常规 GO 薄膜的 $3.37\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 说明复合强聚电解质是解决二维纳米通道薄膜功率密度低等问题的可行途径。

关键词: 氧化石墨烯; 纳米通道; 强聚电解质; 电荷密度; 盐差能; 层状结构

中图分类号: O647.9; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)09-5054-08

Graphene oxide-strong polyelectrolyte composite nanochannel membrane and
its osmotic energy harvesting performance

LU Jiali, LIU Yanhong, CHEN Haodong, HU Chunkui, FANG Youpeng, CHEN Xiachao*

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Two-dimensional (2D) nanochannel membranes via the ordered self-assembly of 2D nanosheets offer great opportunities for developing efficient and robust devices for osmotic energy harvesting due to their controllable channel height and high density of orderly oriented channel. However, owing to the limited polar group density of nanosheets, conventional 2D nanochannel membranes can not effectively concentrate counterions, which leads to the low concentration of charge carriers and thus the low value of ion flux. Herein, graphene oxide (GO) and poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) were orderly stacked into GO-PSS composite nanochannel membranes, driven by the directional field of fluid flow. The resulting membranes feature 2D channels intercalated with abundant surface charges. The effect of ionic strength, salt concentration gradient, PSS content, and polyelectrolyte type on the transmembrane ionic transportation and osmotic energy harvesting of GO-PSS composite membranes was investigated. In contrast to pristine GO membranes, the incorporation of PSS simultaneously improves the ionic permeability and ion selectivity of GO-PSS composite membranes, thus leading to its higher output power density than that of pristine GO membranes. When the PSS content is 65%, the GO-PSS composite membranes offer an output power density up to $11.27\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ by mixing seawater and river water, much higher than $3.37\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ of conven-

收稿日期: 2024-09-14; 修回日期: 2024-10-20; 录用日期: 2024-10-21; 网络首发时间: 2024-10-29 16:25:25

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241029.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (22105174); 浙江省自然科学基金 (LQ21E030014)

National Natural Science Foundation of China (22105174); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ21E030014)

通信作者: 陈夏超, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为聚电解质薄膜材料 E-mail: chenxiachao@zstu.edu.cn

引用格式: 卢佳丽, 刘彦宏, 陈好东, 等. 氧化石墨烯-强聚电解质复合纳米通道薄膜及其盐差发电性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(9): 5054-5061.

LU Jiali, LIU Yanhong, CHEN Haodong, et al. Graphene oxide-strong polyelectrolyte composite nanochannel membrane and its osmotic energy harvesting performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(9): 5054-5061(in Chinese).

tional GO membranes. This work highlights the significance of charge density and presents a general strategy for effectively improving ion transport through two-dimensional nanochannel membranes for high-output osmotic energy harvesting.

Keywords: graphene oxide; nanochannels; strong polyelectrolyte; charge density; osmotic energy; layered structure

化石能源作为当前主要能源类型,其储量是有限的,并且持续消耗会造成能源短缺及严重的环境污染问题。为此,发展清洁可再生能源对解决能源危机和保护生态环境均具有重要意义。除了常见的太阳能、风能及生物质能以外,盐差能因其分布广泛、储量丰富、绿色环保等优点受到了人们的日益关注^[1-2]。据测算,全球可开发的盐差能储量约为 26 亿千瓦,是一种潜力巨大的“蓝色能源”^[3]。目前转换盐差的方法主要有蒸汽压法、渗透压法、反向电渗析法和法拉第准电容器法等^[4]。其中反向电渗析法主要通过离子选择性薄膜将不同盐度的水体隔开,利用阴/阳离子的跨膜定向迁移形成扩散电流,从而将盐差能转化成电势能并进行收集。该方法相比于其他方法具有更简单可靠的装置结构和更高的能量密度^[5]。然而,现有商业化的聚合物基离子交换薄膜受限于无规通道结构和低表面电荷密度,存在离子选择性较差、离子迁移率较低等问题,导致目前反向电渗析装置的能量转换效率不高而且输出功率密度远低于形成经济效益的目标功率密度($5\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$)^[6]。因此,构建并应用高性能盐差能转换器件亟需开发新型离子选择性薄膜体系。

近年来,随着纳米材料和微加工技术的蓬勃发展,以纳米流体技术为基础的各种人工纳米通道材料开始应用到盐差能转换器件的构建中^[7-9]。尤其是氧化石墨烯(GO)、二硫化钼(MoS_2)等二维纳米片通过有序堆叠形成的二维纳米通道薄膜由于其可控的通道高度和密集有序的孔道排列有望形成高性能盐差发电器件^[10-12]。在二维纳米通道薄膜内部,纳米片之间的层状空间通过双电层重叠能够形成电荷极化的限域微环境,致使相同电荷离子在静电排斥作用下难以进入并穿过这些通道,从而赋予这类薄膜优异的电荷选择性,进一步通过跨膜离子迁移形成扩散电流和跨膜电势,实现高能量转换效率的盐差发电过程^[13-15]。然而,现有二维纳米通道薄膜受限于二维纳米片有限的极性基团密度,无法在通道内部有效富集反离子,导致其内部载流子浓度较低从而离子通量较差,严重限制了这类薄膜的盐差能输出功率密度^[16]。

虽然采用化学修饰等手段能够调控二维纳米片表面基团密度,但是这类方案往往涉及较多的复杂操作过程,无法实现大规模制备和应用^[17]。由此可见,如何有效提高离子通量是当前基于二维纳米通道薄膜体系构建高性能盐差能转换器件的关键所在。

本文针对常规二维纳米通道薄膜离子通量较低的局限性,采用 GO 纳米片与强聚电解质聚苯乙烯磺酸钠(PSS)充分混合后真空抽滤,利用定向流场驱动纳米片有序堆叠构筑具有二维层状通道和高电荷密度的 GO-PSS 复合纳米通道薄膜。研究对比 GO-PSS 复合薄膜和常规 GO 薄膜的离子传输行为和盐差发电性能,重点考察环境条件和薄膜组成等因素对薄膜性能的影响规律。研究表明,相比于常规 GO 薄膜,GO-PSS 复合薄膜能够在有效维持薄膜离子选择性的情况下大幅度提升薄膜离子通量,从而能够在实现较高转换效率的同时显著改善薄膜的输出功率密度。本文进一步探究了复合不同电荷密度聚电解质对于复合纳米通道薄膜盐差发电性能的影响,论证了引入强聚电解质对于增强二维纳米通道薄膜性能的关键作用,为开发高性能盐差发电材料提供设计思路和实验依据。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

GO 水溶液, $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 杭州高烯科技有限公司; PSS, 重均分子量为 7.0×10^4 , 上海阿拉丁试剂有限公司; 聚丙烯酸(PAA), 重均分子量为 1.0×10^5 , Sigma-Aldrich 公司; 聚乙烯醇(PVA), 水解度 88%, 北京百灵威科技有限公司; 混合纤维素酯微孔滤膜, 孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$, 天津市津腾实验设备有限公司。

1.2 复合纳米通道薄膜的制备

称取 0.1 g 的 PSS 粉末, 加入 50 mL 去离子水, 在室温下搅拌直至 PSS 全部溶解, 制备得到 PSS 溶液。取 4 组 4 mL 的 GO 纳米片溶液, 分别加入 1.4 mL 、 2.2 mL 、 2.6 mL 和 3.2 mL 的 PSS 溶液并充分混合, 最后加入一定量去离子水配制成 4 组

8.0 mL 溶液，分别得到 PSS 相对于 GO 含量为 35%、55%、65% 和 80% 的混合溶液。将 4 组溶液采用混合纤维素酯微孔滤膜进行抽滤。将抽滤形成的复合纳米通道薄膜在 60℃ 条件下退火 12 h，以提高其在水溶液中的稳定性。将具有不同 PSS 含量的 GO-PSS 薄膜分别标记为 GO-PSS-35%、GO-PSS-55%、GO-PSS-65% 和 GO-PSS-80%。

1.3 复合纳米通道薄膜的结构表征

采用扫描电子显微镜 (Sigma 500 型号，德国蔡司公司) 观察复合纳米通道薄膜的断面形貌；采用 X 射线衍射仪 (Miniflex 600 型，日本理学公司) 对薄膜样品进行层间距分析；采用固体表面电位分析仪 (SurPASS 3 型，奥地利安东帕公司) 对薄膜表面电位进行分析。

1.4 复合纳米通道薄膜的电化学测试

将薄膜样品安装在一套带有 Ag/AgCl 电极的两室电化学装置中间，测试窗口面积约为 3×

10⁴ μm²。电压扫描 (*I-V*) 曲线和盐差发电功率等电化学性能由皮安计 (6487 型，Keithley 公司) 进行测试。在盐差发电过程中，测试电路加装可调式电阻箱 (ZX68C 型，深圳市正阳兴电子公司)，以检测在不同负载条件下的盐差发电输出功率密度。

2 结果与讨论

2.1 复合纳米通道薄膜的制备及表征

将 GO 溶液和 PSS 溶液充分混合后进行真空抽滤。由于 GO 纳米片具有很高的纵横比，在抽滤过程所形成的定向流场当中，会沿着垂直流场的方向进行定向堆积形成层状结构；在 GO 纳米片的堆积过程中，PSS 会嵌入纳米片之间的层状区域，从而得到复合二维纳米通道薄膜。GO-PSS-55% 薄膜的外观图像如图 1(a) 所示，这种薄膜的尺寸可以通过采用更大面积的微孔滤膜进行放大。

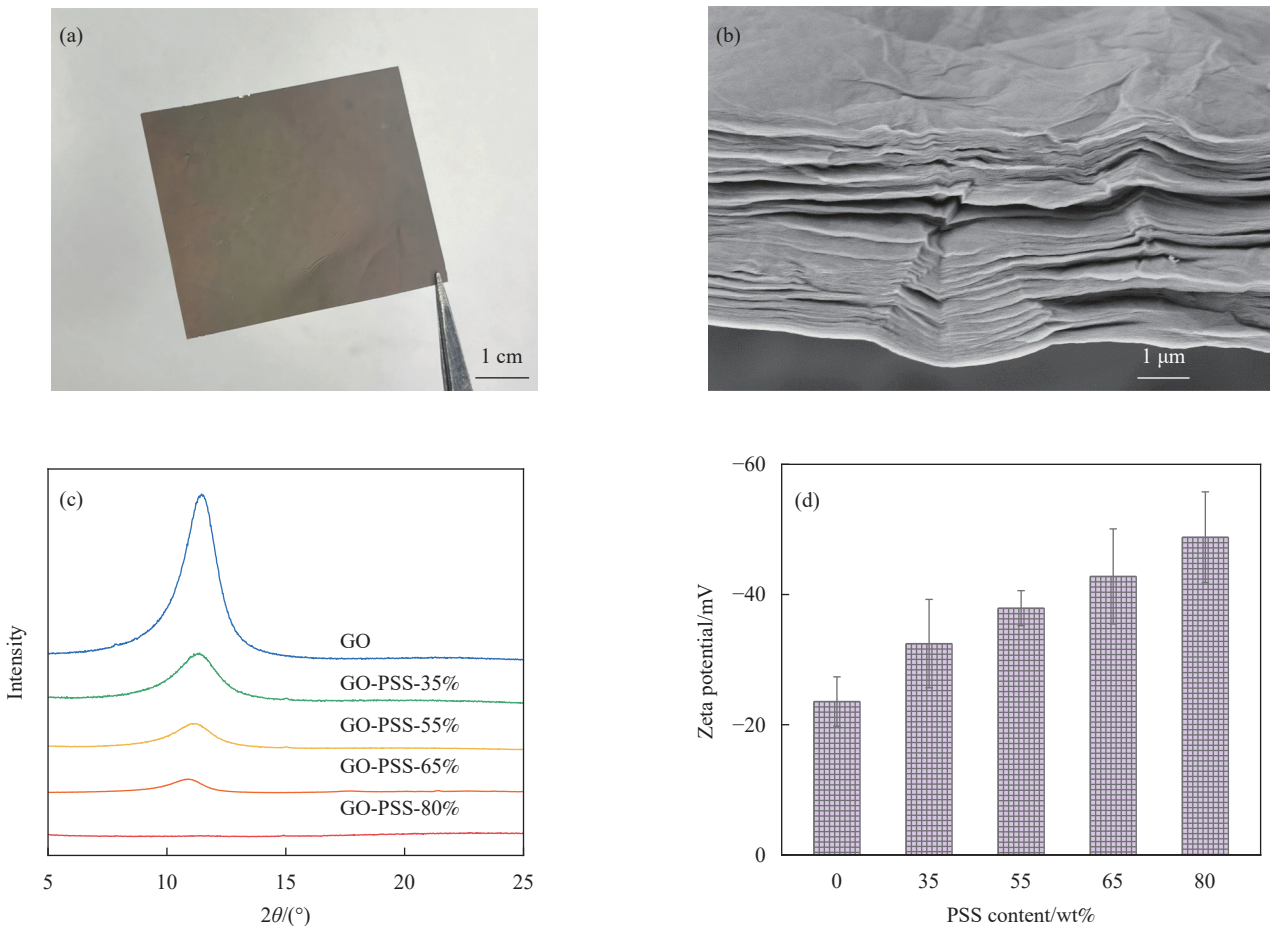


图 1 (a) 氧化石墨烯 (GO)-聚苯乙烯磺酸钠 (PSS)-55% 薄膜的外观图像; (b) GO-PSS-55% 薄膜的 SEM 断面图; (c) GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜的 XRD 图谱; (d) GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜的表面电位

Fig. 1 (a) Photograph of graphene oxide (GO)-poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)-55% membrane; (b) SEM image of GO-PSS-55% membrane; (c) XRD patterns of pristine GO membrane and GO-PSS membrane; (d) Zeta potentials of GO membrane and GO-PSS composite membranes

通过观察该薄膜的 SEM 断面图 (图 1(b)), 可以看到 GO-PSS-55% 复合薄膜呈现出明显的层状结构。薄膜样品在断开过程中由于机械破损造成一些亚微米级的缺陷, 这些亚微米级缺陷无法准确反映薄膜内部的纳米尺度结构。为此, 通过 XRD 对不同 PSS 含量的 GO-PSS 复合薄膜进行分析 (图 1(c)), 可以发现随着 PSS 含量的增加, GO-PSS 复合薄膜的层间距逐渐变大。这主要是由于 PSS 分子链嵌入 GO 纳米片之间导致薄膜层间高度增加。与此同时, XRD 图谱中的层状结构峰逐渐变弱, 并且当 PSS 含量增加至 80% 时, 层状结构峰基本消失, 说明过量引入 PSS 会对层状通道结构的形成产生不利影响。如图 1(d) 所示, 随着 PSS 含量的增加, GO-PSS 复合薄膜的表面电位逐渐变大, 说明引入强聚电解质能够有效提高薄膜电荷密度。这些具有较高电荷密度的二维层状空间能够为离子提供传输通道 [18]。

2.2 复合纳米通道薄膜的离子传输性能

将 GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜安装在带有 Ag/AgCl 电极的两室电化学装置中间, 通过对这些样品两侧施加可变电压研究其跨膜离子传输性能。如图 2(a) 所示, GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜的跨膜电流随着电压增加均呈现线性变化, 因此能够通过斜率直接计算跨膜离子电导。如图 2(b) 所示, 在不同浓度的 KCl 溶液中, GO-PSS 复合薄膜的跨膜离子电导始终大于 GO 薄膜, 并且随着 PSS 含量的增加, 复合薄膜 GO-PSS 的跨膜离子电导也随之增加, 说明 PSS 嵌入 GO 纳米片之间能够显著提高薄膜的离子传输通量。相较于 GO 薄膜, GO-PSS 复合薄膜由于引入强聚电解质 PSS 具有更高的层间电荷密度, 使其膜内能够富集更多反离子, 进而使其离子传导能力增强且离子输运能垒降低。与此同时, GO-PSS 薄膜层间距增加 (图 1(c)) 也有助于提高跨膜离子传输通量。

如图 2(b) 所示, GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜在高盐浓度环境中的跨膜离子电导均随着盐浓度的增加而增加。当盐浓度降低至 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时, 两种薄膜的跨膜离子电导随着盐浓度的降低不再发生明显变化, 并逐渐呈现平稳趋势。这说明在低盐浓度区域离子在这些膜内的传输主要受到层状通道内部的电荷分布控制 [19]。在高盐浓度区域, 由于德拜长度降低, 薄膜层状通道内部仅有靠近孔壁区域呈现高度电荷极化, 薄膜两侧盐

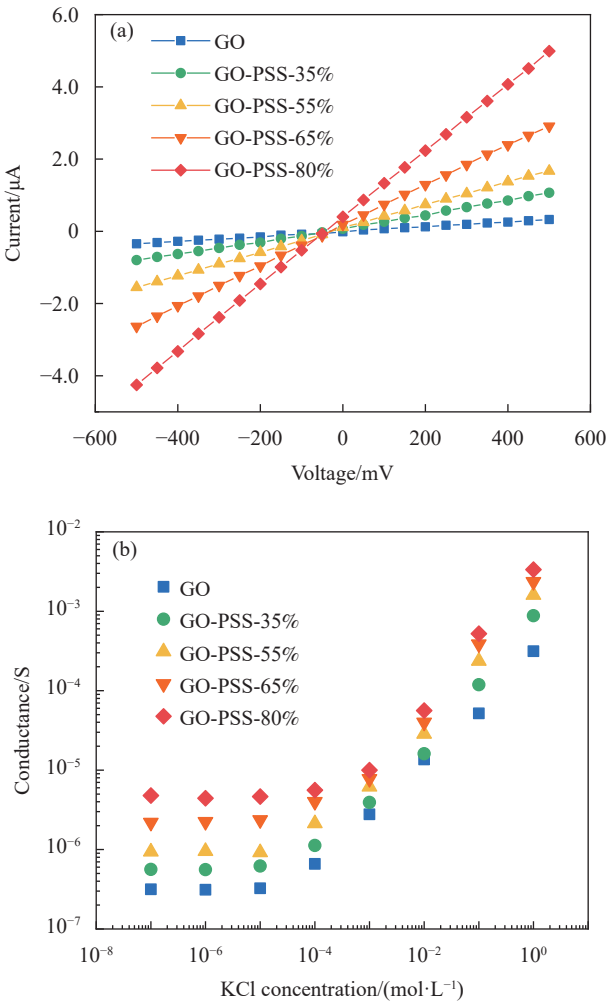


图2 (a) GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜在浓度为 1 mmol·L⁻¹ 的 KCl 溶液中的电压扫描曲线; (b) GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜在不同 KCl 浓度中的跨膜电导

Fig. 2 (a) Current-voltage curves of GO membrane and GO-PSS composite membranes recorded in 1 mmol·L⁻¹ KCl solution; (b) Ionic conductance of GO membrane and GO-PSS composite membranes as a function of KCl concentration

溶液中的阴阳离子能够通过未极化的通道中间区域进行传输, 因此跨膜离子电导与盐浓度呈现出明显的相关性。而在低盐浓度区域, 薄膜层状通道内部德拜长度增加并逐步趋向重叠, 造成通道内部呈现高度电荷极化, 使得通道内部具有较强的离子选择性, 因此优先对反离子进行传输。此时, 通道内的反离子浓度很大程度上取决于膜内电荷密度, 而不是两侧溶液中的盐浓度, 因此对于同一种二维纳米通道薄膜来说, 其跨膜离子电导在低盐浓度区域与盐浓度的相关性降低。

将不同浓度的 KCl 溶液分别加入到 GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜的两侧电解池中, 研究在盐差条件下这些薄膜的跨膜离子传输行为。如图 3(a)

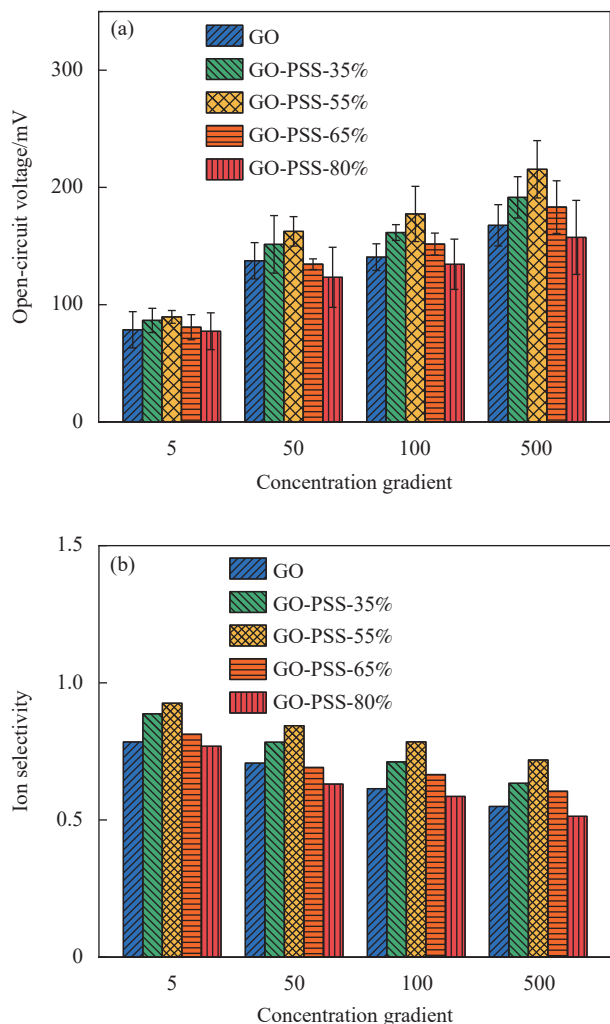


图3 GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜在不同盐度差条件下的开路电压 (a) 和离子选择性 (b)

Fig. 3 Open-circuit voltage (a) and ion selectivity (b) of GO membrane and GO-PSS composite membranes under different concentration gradients

所示, GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜的开路电压 (V_{oc}) 均随着盐差程度的升高而增加。在相同盐差程度下, GO-PSS 复合薄膜的 V_{oc} 值随着 PSS 含量的增加呈现先增后减的变化。将 V_{oc} 扣除电极电势差 (E_{redox}) 可以得到跨膜扩散电势 (E_{diff}), 再将扩散电势代入以下公式可以计算出跨膜阳离子转移数 (t_+)^[20]:

$$E_{diff} = (2t_+ - 1) \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_H c_H}{\gamma_L c_L} \right) \quad (1)$$

其中, γ 、 c 、 z 、 F 、 R 、 T 分别表示平均活度系数、离子浓度、电荷数、法拉第常数、气体常数和绝对温度, 下标 H 代表盐浓度较高一侧, L 代表盐浓度较低一侧。由于 GO 和 PSS 均带有负电荷, 因此 GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜都为负电荷薄膜,

能够通过静电排斥阻隔阴离子传输, 从而具备阳离子选择通过能力, 因此可采用 t_+ 表示其阳离子选择性。如图 3(b) 所示, GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜的阳离子选择性均随着盐差程度的升高而降低。低盐浓度端的 KCl 浓度固定为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 升高盐差程度主要通过调整高盐浓度端的 KCl 浓度来实现。随着高盐浓度端的 KCl 浓度升高, 薄膜两端的盐差程度随之增加; 与此同时, 高盐浓度端膜内层状通道的德拜长度随着 KCl 浓度升高而降低, 通道内的极化区域占比随之减少, 对相同电荷离子的排斥力和对反离子的富集能力均被削弱, 因此造成离子选择性的下降^[21]。在相同盐差程度下, GO-PSS 复合薄膜的 t_+ 值随着 PSS 含量的增加呈现先增后减的变化, 并在 PSS 含量为 55% 达到最大值。这种现象可以归因于适量掺入 PSS 能够有效提高膜内层状通道的电荷密度, 使其富集并传输反离子的能力优于常规 GO 薄膜, 因此能够提高复合薄膜的阳离子选择性。然而, 过量掺入 PSS 会导致薄膜内部的层状纳米通道结构被破坏 (图 1(c)), 导致难以形成电荷极化的受限空间, 从而降低薄膜的阳离子选择性。

2.3 复合纳米通道薄膜的盐差发电性能

阴阳离子能够在熵驱动下从高浓度端向低浓度端扩散^[22]。当不同浓度盐溶液之间存在电荷选择性薄膜时, 其中一种极性离子能够跨膜传输, 而另一种极性离子则因静电排斥作用被薄膜阻隔, 从而在薄膜两侧不断聚集相反电荷离子形成跨膜电势差^[23]。本文将 GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜放置在不同浓度的 NaCl 溶液之间, 在薄膜两侧溶液内放置电极后连接具有可调电阻 (R_L) 的测试电路, 研究这些薄膜在不同外加负载下的盐差发电性能。如图 4(a) 所示, 在模拟海水 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液) 和模拟河水 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液) 的 50 倍盐度差情况下, GO 薄膜和 GO-PSS-65% 薄膜输出到外电路的电流密度 (I) 均随着 R_L 的增加而降低。与此同时, 在相同 R_L 的情况下, GO-PSS-65% 薄膜的输出电流密度始终大于 GO 薄膜, 说明 GO-PSS 复合薄膜具有更高的跨膜离子传输能力。进一步通过以下公式能够将输出电流密度换算成输出功率密度 (P)^[24]:

$$P = I^2 R_L = \left(\frac{E_{diff} + E_{redox}}{R_m + R_L} \right)^2 R_L = \frac{(E_{diff} + E_{redox})^2}{(R_L - R_m)^2 / R_L + 4R_m} \quad (2)$$

其中, R_m 为薄膜内阻。如图 4(a) 所示, GO-PSS-

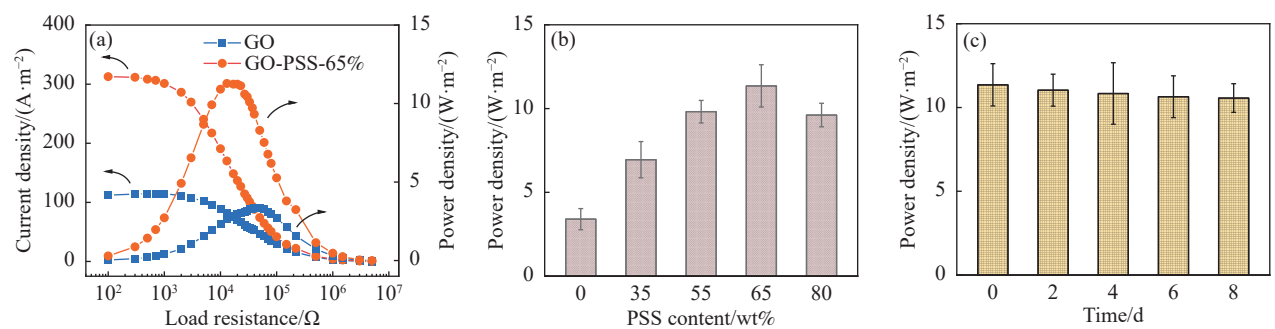


图4 (a) GO 薄膜和 GO-PSS-65% 薄膜在 50 倍盐度差条件下的电流密度和功率密度随着外加负载的变化; (b) GO 薄膜和 GO-PSS 复合薄膜在 50 倍盐度差条件下的功率密度变化; (c) GO-PSS-65% 薄膜在 50 倍盐度差条件下的持续功率密度情况

Fig. 4 (a) Current density and power density of GO membrane and GO-PSS-65% membrane as a function of load resistance under a 50-fold concentration gradient; (b) Power density of GO membrane and GO-PSS composite membranes under a 50-fold concentration gradient; (c) Power output variation of GO-PSS-65% membrane over time under a 50-fold concentration gradient

65% 薄膜的输出功率密度在相同 R_L 的情况下始终大于 GO 薄膜, 表明前者具备更加优异的盐差发电性能。由以上公式可以看到, 当薄膜的内阻与外加电阻相同时 ($R_m=R_L$), 其盐差发电功率能够达到最大值。因此, 通过达到最大功率密度时对应的外加电阻值, 可以判断薄膜的内阻情况。如图 4(a) 所示, GO-PSS-65% 薄膜的输出功率密度在外加载荷为 13 kΩ 时达到了峰值 11.27 W·m⁻², 而 GO 薄膜的最大输出功率密度仅为 3.37 W·m⁻², 其对应的外加载荷高达 40 kΩ。由此可见, 在二维纳米通道内掺入 PSS 显著降低了反离子的跨膜传输阻力, 有助于利用二维纳米通道薄膜将两种水体之间的盐差能快速转换成电能。

通过改变 GO-PSS 复合薄膜内的 PSS 含量, 进一步探究复合 PSS 对二维纳米通道薄膜盐差发电性能的影响规律。如图 4(b) 所示, 随着 PSS 含量从 0% 增加至 55%, GO-PSS 复合薄膜在盐差发电过程中的平均输出功率密度从 3.40 W·m⁻² 显著增加至 9.81 W·m⁻², 随后继续缓慢增加, 并在 PSS 为 65% 时达到最大值; 而进一步增加 PSS 含量则导致薄膜的平均输出功率密度下降至 9.60 W·m⁻²。薄膜的盐差发电性能是其离子选择性和离子通过性共同影响的结果。理想情况下的高性能盐差发电薄膜需要兼具高选择性和高通过性^[25]。当 PSS 含量从 0% 增加至 55% 时, GO-PSS 复合薄膜在输出功率密度上的显著增加可以归因于其离子通过性和离子选择性的同步增加 (图 2(b) 和 图 3(b)); 而进一步增加 PSS 含量后, GO-PSS 复合薄膜的输出功率密度增幅减少直至出现降低, 主要是受到薄膜选择性下降的影响 (图 3(b))。通过持续跟踪 GO-PSS-65% 薄膜在 50 倍盐度差条件下的功率输

出情况, 进一步研究 GO-PSS 复合薄膜盐差发电过程的稳定性。如图 4(c) 所示, GO-PSS-65% 薄膜在持续输出功率 8 天后, 功率密度依然能够达到 10.56 W·m⁻², 仅下降了 6.91%, 说明了 GO-PSS 复合薄膜在盐差发电过程中具备良好的性能稳定性。

除了 GO-PSS 复合纳米通道薄膜以外, 进一步制备了以 PAA 和 PVA 作为复合剂的 GO-PAA 和 GO-PVA 复合纳米通道薄膜。其中, 弱聚电解质 PAA 主链上的羧基相较于强聚电解质 PSS 主链上的磺酸基, 具有较弱的电离能力, 而 PVA 主链上的羟基则更难发生电离, 因此这 3 种聚电解质在相同条件下的主链电荷密度为: PSS > PAA > PVA。如图 5(a) 所示, 在相同外加负载的情况下, GO-PSS-55%、GO-PAA-55% 和 GO-PVA-55% 这 3 种复合薄膜的跨膜电流密度在 50 倍 NaCl 盐度差的情况下依次递减。图 5(b) 显示的是这 3 种薄膜通过跨膜电流密度换算得到的输出功率密度。其中, GO-PVA-55% 薄膜的功率密度仅能达到 5.11 W·m⁻², GO/PAA-55% 薄膜的功率密度为 7.39 W·m⁻², 而 GO/PSS-55% 薄膜的功率密度则高达 9.93 W·m⁻²。上述结果说明聚电解质的电荷密度对调控复合薄膜的盐差发电性能起着重要作用。相较于 PVA 和 PAA, 作为强聚电解质的 PSS 具有更高的电荷密度, 能在用量相同的情况下显著提高膜内的反离子富集能力, 使得 GO-PSS 复合薄膜在盐差发电过程中具备更高的跨膜传输能力和输出功率密度。我们将 GO-PSS 复合薄膜与目前已报道的二维纳米通道体系进行了性能比较。如图 5(c) 所示, GO-PSS-55% 薄膜的盐差发电功率密度显著高于已报道的二维纳米通道薄膜^[26-40], 说明复合强聚电解质是提高二维纳米通道薄膜功率密度的有效途径。

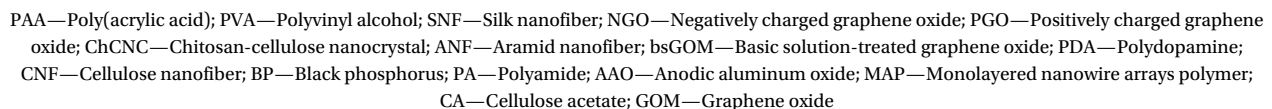


Fig. 5 (a) Current density of GO-PSS-55%, GO-PAA-55%, and GO-PVA-55% membranes as a function of load resistance under a 50-fold concentration gradient; (b) Power density of these three membranes as a function of load resistance under a 50-fold concentration gradient; (c) Comparison of GO-PSS-55% with the state-of-art two-dimensional nanochannel membranes in terms of converting osmotic energy

(1) 利用定向流场能够驱动氧化石墨烯 (GO) 纳米片和聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 自发组装形成具有二维层状通道和高电荷密度的 GO-PSS 复合纳米通道薄膜。

(3) 相较于弱聚电解质聚乙烯醇 (PVA) 和聚丙烯酸 (PAA), 强聚电解质 PSS 能在用量相同的情况下显著提高复合薄膜的跨膜离子传输和输出功率密度, 说明聚电解质的电荷密度对调控复合二维纳米通道薄膜的盐差发电性能具有关键作用。

- [1] HUANG Z, FANG M, TU B, et al. Essence of the enhanced osmotic energy conversion in a covalent organic framework monolayer[J]. ACS Nano, 2022, 16(10): 17149-17156.
- [2] TONG X, LIU S, CRITTENDEN J, et al. Nanofluidic membranes to address the challenges of salinity gradient power harvesting[J]. ACS Nano, 2021, 15(4): 5838-5860.
- [3] ZHANG Z, WEN L, JIANG L. Nanofluidics for osmotic energy conversion[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(7): 622-639.
- [4] EPSZTEIN R, DUCHANOIS R M, RITT C L, et al. Towards single-species selectivity of membranes with subnanometre pores[J]. Nature Nanotechnology, 2020, 15(6): 426-436.
- [5] BOCQUET L. Nanofluidics coming of age[J]. Nature Mater-

- [6] PAN S, LIU P, LI Q, et al. Toward scalable nanofluidic osmotic power generation from hypersaline water sources with a metal-organic framework membrane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(19): e202218129.
- [7] CHEN X C, ZHANG H, LIU S H, et al. Engineering polymeric nanofluidic membranes for efficient ionic transport: Biomimetic design, material construction, and advanced functionalities[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 17613-17640.
- [8] FANG M, YAN Z, YING Y, et al. Boosting osmotic energy harvesting from organic solutions by ultrathin covalent organic framework membranes[J]. *Nano Letters*, 2024, 24(15): 4618-4624.
- [9] MARBACH S, BOCQUET L. Osmosis, from molecular insights to large-scale applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(11): 3102-3144.
- [10] GAO J, FENG Y, GUO W, et al. Nanofluidics in two-dimensional layered materials: Inspirations from nature[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(17): 5400-5424.
- [11] YAN P P, CHEN X C, LIANG Z X, et al. Two-dimensional nanofluidic membranes with intercalated in-plane shortcuts for high-performance blue energy harvesting[J]. *Small*, 2023, 19(4): 2205003.
- [12] LIU S H, ZHANG D, FANG Y P, et al. Topologically programmed graphene oxide membranes with bioinspired superstructures toward boosting osmotic energy harvesting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(8): 2211532.
- [13] ANDREEVA D V, TRUSHIN M, NIKITINA A, et al. Two-dimensional adaptive membranes with programmable water and ionic channels[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(2): 174-180.

- [14] MACHA M, MARION S, NANDIGANA V V R, et al. 2D materials as an emerging platform for nanopore-based power generation[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(9): 588-605.
- [15] ZHANG X, TU B, CAO Z, et al. Anomalous mechanical and electrical interplay in a covalent organic framework monolayer membrane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(32): 17786-17794.
- [16] ZHANG Z, YANG S, ZHANG P, et al. Mechanically strong mxene/kevlar nanofiber composite membranes as high-performance nanofluidic osmotic power generators[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2920.
- [17] CHU C W, FAUZIAH A R, YE H L. Optimizing membranes for osmotic power generation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(26): e202303582.
- [18] XIN W, JIANG L, WEN L. Two-dimensional nanofluidic membranes toward harvesting salinity gradient power[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(22): 4154-4165.
- [19] MAN Z, SAFAEI J, ZHANG Z, et al. Serosa-mimetic nano-architecture membranes for highly efficient osmotic energy generation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(39): 16206-16216.
- [20] WANG H, SU L, YAGMURCUKARDES M, et al. Blue energy conversion from holey-graphene-like membranes with a high density of subnanometer pores[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(12): 8634-8639.
- [21] LIU Y C, YE H L, ZHENG M J, et al. Highly selective and high-performance osmotic power generators in sub-nanochannel membranes enabled by metal-organic frameworks[J]. *Science Advances*, 2021, 7: eabe9924.
- [22] YANG J, TU B, ZHANG G, et al. Advancing osmotic power generation by covalent organic framework monolayer[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(6): 622-628.
- [23] LIU X, HE M, CALVANI D, et al. Power generation by reverse electrodialysis in a single-layer nanoporous membrane made from core-rim polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(4): 307-312.
- [24] XIE L, TANG J, QIN R, et al. Surface charge modification on 2D nanofluidic membrane for regulating ion transport[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(4): 2208959.
- [25] PARK H B, KAMCEV J, ROBESON L M, et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity[J]. *Science*, 2017, 356(6343): eaab0530.
- [26] XIN W, XIAO H, KONG X Y, et al. Biomimetic nacre-like silk-crosslinked membranes for osmotic energy harvesting[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9701-9710.
- [27] SUN T, YANG L, TANG J, et al. Flocculating-filtration-processed mesoporous structure in laminar ion-selective membrane for osmosis energy conversion and desalination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437(1): 135484.
- [28] WU Y, XIN W, KONG X Y, et al. Enhanced ion transport by graphene oxide/cellulose nanofibers assembled membranes for high-performance osmotic energy harvesting[J]. *Materials Horizons*, 2020, 10(7): 2702-2709.
- [29] CHEN J, XIN W, CHEN W, et al. Biomimetic nanocomposite membranes with ultrahigh ion selectivity for osmotic power conversion[J]. *ACS Central Science*, 2021, 7(9): 1486-1492.
- [30] ZHANG Z, ZHANG P, YANG S, et al. Oxidation promoted osmotic energy conversion in black phosphorus membranes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(25): 13959-13966.
- [31] LING D, DAN X, ZI H Z, et al. Ultrathin and ultrastrong kevlar aramid nanofiber membranes for highly stable osmotic energy conversion[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(25): 2202869.
- [32] HAO J, NING Y, HOU Y, et al. Polydopamine functionalized graphene oxide membrane with the sandwich structure for osmotic energy conversion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630: 795-803.
- [33] ZHANG Z, HE L, ZHU C, et al. Improved osmotic energy conversion in heterogeneous membrane boosted by three-dimensional hydrogel interface[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 875.
- [34] QIN R, TANG J, WU C, et al. Nanofiber-reinforced clay-based 2D nanofluidics for highly efficient osmotic energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2022, 100: 107526.
- [35] CHEN C, LIU D, HE L, et al. Bio-inspired nanocomposite membranes for osmotic energy harvesting[J]. *Joule*, 2020, 4(1): 247-261.
- [36] PAN J, XIN Y D, RUI Q C, et al. The combination of 2D layered graphene oxide and 3D porous cellulose heterogeneous membranes for nanofluidic osmotic power generation[J]. *Molecules*, 2021, 26(17): 5343.
- [37] WEI N Z, YI W, MEI H, et al. Osmotic energy generation with mechanically robust and oppositely charged cellulose nanocrystal intercalating GO membranes[J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107291.
- [38] YI J Q, DR D L, GUO L Y, et al. Two-dimensional membranes with highly charged nanochannels for osmotic energy conversion[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(19): e202200933.
- [39] XIA Z, RUI G, TENG H, et al. Highly permeable PA@GO loose nanofiltration membranes enabled by hierarchical transport channels for efficient dye removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476(15): 146831.
- [40] XIN Z, MIN M L, FU S Z, et al. Robust cellulose nanocrystal-based self-assembled composite membranes doped with polyvinyl alcohol and graphene oxide for osmotic energy harvesting[J]. *Small*, 2023, 19(50): 2304603.