柳聪,杨泽宇,秦晴,等. 碳纳米管/纤维素复合膜的盐差发电性能研究[J]. 盐湖研究,2026,34(1):33-38.
Liu C, Yang Z Y, Qin Q, et al. Nanotubes/Nanofibers hybrid membrane for salinity gradient energy conversion[J]. Journal of Salt Lake Research, 2026, 34(1):33-38.
DOI:10.3724/j.yhyj.2025057
CSTR:32273.14.j.yhyj.2025057

碳纳米管/纤维素复合膜的盐差发电性能研究

柳 聪,杨泽宇,秦 晴,付明哲,邓一一,李瑞瑞*,王曙光*,李法强*
(临沂大学材料科学与工程学院,山东 临沂 276000)

摘 要:蕴含于流体中的盐差能是一种很有前景的"蓝色能源",其在地球上的储量丰富且容易获得。目前,盐差能的获取主要基于离子交换膜的反向电渗析技术。高效的盐差能转换要求离子交换膜具有优异的离子选择性和较高的离子传输通量。其中,孔隙密度是影响离子选择性和传输通量的一个非常重要的因素。文章旨在通过对材料的特性进行设计和调控,来构建高孔隙率的离子选择性膜,实现高效的盐差能转换。在氧化后的碳纳米管膜中掺入含有丰富-OH官能团的纤维素,两种一维结构的纳米材料通过氢键的相互作用构筑了具有三维网络结构的带电空间,极大地提高了复合膜的孔隙密度,增强了离子的选择性和传输通量。将天然海水和河水作为电解液构筑盐差发电器件时,对外输出的功率可达6.2 W/m^2。该工作为高性能盐差发电器件的构筑提供了新的设计思路和研究方向,对新能源转换器件的实际应用具有重要意义。

关键词:碳纳米管;纤维素;盐差发电;离子选择性膜;孔隙密度
中图分类号:TB383.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-858X(2026)-01-0033-06

随着全球经济的持续发展和人口的不断增长,对能源的需求也在不断增加[1]。传统能源如天然气、石油和煤炭等不仅资源有限,而且在使用过程中会产生大量的二氧化碳和其他污染物,对生态环境造成严重影响。因此,寻找和开发可持续、清洁能源成为当务之急[2-4]。可再生能源,如太阳能、风能、海洋能等,具有资源丰富、分布广泛、环境友好等优点,是替代传统能源的重要选择[5,6]。作为海洋能中能量密度最大的一种可再生能源,盐差能是海水和淡水之间或两种含盐浓度不同的海水之间存在的化学势能[7,8]。这种能量以化学能形态出现,主要存在于河海交接处以及淡水丰富地区的盐湖和地下盐矿中。盐差能的开发和利用对于缓解能源压力、保护环境具有重要意义[9]。现有盐差能的捕获主要是通过一些膜基技术来获取的,如渗透作用或反向电渗析[10]。随着纳米流体技术的发展,通过设计高通量和高选择性的纳米通道选择性膜,可以极大地促进盐差能的收集[11]。但是,探索如何通过对材料特性进行设计与控制,构建高孔隙率密度的离子选择性膜,对于盐差能的进一步开发和利用具有重要的意义。

碳纳米管和纤维素作为典型的一维纳米材料,它们自问世便受到了各界的广泛关注[12-14]。碳纳米管具有极高的长径比,在轴向方向上碳原子之间通过强共价键连接,这一结构特点赋予了其卓越的机械、电学和热学性能[15]。纤维素是地球上含量最丰富的有机聚合物,纤维素分子链之间通过氢键相互作用,排列紧密,形成具有较高结晶度的微纤丝结构[16]。碳纳米管和纤维素在电学和力学等方面有着相似的性质,但是由于两者结构的不同,它们也表现出了很多不同之处。碳纳米管经过一系列的氧化处理,表面带有丰富的羧酸官能团(-COOH)[17];纤维素的表面通常含有丰富的羟基(-OH)官能团[18]。表面丰富的官能团使两者都可以用于离子传输的调控。但是碳纳米管膜在水溶液中长时间的浸泡会使薄膜的机械强度下降,从而削弱了其对溶液中离子传输行为的调控。纤维素具有丰富的-OH官能团,大量的-OH聚集可以形成牢固的氢键网络,所以纤维素膜在水溶液中可以保持较高的机械强度[19]。将一定

收稿日期:2025-06-11;**修回日期:**2025-07-25
基金项目:国家自然科学基金项目(22209002);山东省自然科学基金项目(ZR2024 MB007,ZR2023QB018);临沂大学大学生创新创业项目(X202410452323)
作者简介:柳聪(2004—),男,在读本科生,研究方向:新能源材料。Email:2074790253@qq.com。
通信作者:李瑞瑞(1989—),女,博士,讲师,主要从事新能源材料研究。Email:liruirui1@lyu.edu.cn。
王曙光(1988—),男,博士,副教授,主要从事新能源材料研究。Email:wangshuguang@lyu.edu.cn。
李法强(1975—),男,博士,教授,主要从事新能源材料研究。Email:lifaqiang@lyu.edu.cn。

量的纤维素掺杂进碳纳米管,两者在空间形成三维带电的网络结构,既可以提高碳纳米管膜的稳定性,增加离子传输的孔隙率,也可以提高离子的选择性,并促进离子的快速传输,为实现高性能的盐差能转换奠定结构基础。

针对现有离子交换膜高选择性和高传输通量难以平衡的问题,本文在碳纳米管薄膜中掺入一定量的纤维素,制备了碳纳米管/纤维素(CNT/CNF)复合薄膜,显著提高了离子交换膜的孔隙率,构筑了具有三维空间带电的网络结构,可以有效调控离子的传输行为。利用电流-电压(*I-V*)测试系统地研究了CNT/CNF复合薄膜在不同电解质溶液和pH条件下的离子传输行为,并探究了影响离子传输的各种影响因素。将CNT/CNF复合薄膜构筑成盐差发电器件,利用天然的海水与河水作为电解质溶液,该系统的最大输出功率可达6.2 W/m^2,超过了商用离子交换膜的基准5 W/m^2。本文为高孔隙率复合薄膜的构筑提供了新的思路,推动了盐差能量转换器件的实际应用。

1 实验部分

1.1 实验试剂

碳纳米管分散液(CNT,江苏先丰纳米材料科技有限公司)、纤维素分散液(CNF,桂州奇宏纳米材料科技有限公司)、氯化钾(KCl,安耐吉化学有限公司)、氯化钠(NaCl,安耐吉化学有限公司)、氯化锂(LiCl,安耐吉化学有限公司)、海水(取自黄海)、河水(取自沂河)、聚碳酸酯滤膜(PC,海宁德滤新材料科技有限公司)。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 CNT/CNF复合膜的制备

取5 mL碳纳米管分散液置于10 mL纯水中,搅拌30 min后,加入纤维素膜分散液0.5 mL,搅拌2 h,使两者充分混合。随后取10 mL混合溶液进行抽滤,将抽滤过的CNT/CNF复合膜用纯水和乙醇充分洗涤后,放置于真空烘箱中烘干,24 h后取出。在进行离子输运行为测试和盐差发电能量转换性能测试之前,将CNT/CNF复合膜在电解质溶液中浸泡2 h。

1.3 Zeta电位测试

薄膜Zeta电位的测定使用的是激光粒度仪(Zatasizer Nano ZS9)。其测试步骤如下:(1)将薄膜切割成小碎片分散于水溶液;(2)校准仪器的激光波长、温度和电场强度;(3)将样品溶液加入石英样品池,避免气泡;(4)通过滴加稀酸(HCl)或稀碱(NaOH)调节至测量所需的pH值,操作仪器自动记录电泳迁移率并计算Zeta电位,生成数据报表。

1.4 电化学测试

CNT/CNF复合膜的离子输运行为和盐差发电能量转换性能都是在吉时利皮安计(Keithley 6487)上完成的。测试所用的电极为Ag/AgCl电极,工作电极放在CNT/CNF复合薄膜的两侧。薄膜被夹在自制的电解池的中间,通透面积约为3×10^4 μm^2。测试时,电解液放置在膜两边的电解池中,可以通过调节电解液的pH值,调控CNT/CNF复合薄膜的离子输运行为。本文中的离子电导和不同条件下的功率密度都是重复三次得到的平均结果。电解液配置使用的是通过Milli-Q纯水系统制备的超纯水,其电阻率为18.2 MΩ·cm(25 ℃)。

2 结果与讨论

2.1 CNT/CNF复合膜的形貌结构表征

图1(a,b)为CNT/CNF复合膜的扫描电镜图片,具有一维结构的CNT和CNF相互交织形成三维网络结构,离子可以通过两者构筑的缝隙(红色圆圈部分)进行跨膜传输,缝隙间充盈着丰富的羧酸官能团,可以对离子的传输行为进行调控。CNT/CNF复合膜的厚度大约为4.2 μm。图1(c)展示了不同样品的FT-IR光谱图,CNT中C = O的伸缩振动峰在1 702 cm^{-1},将其与CNF复合之后,C = O的伸缩振动峰移动至1 662 cm^{-1},说明两者之间形成了氢键,导致了C = O位置的偏移[20]。此外,利用Zeta电位仪对CNT/CNF复合膜的带电性进行了分析,如图1(d)所示,当溶液的pH值在5 ~ 11范围内时,薄膜的所有Zeta电位值均为负值,并且随着pH值的增加,Zeta电位变得更负,说明薄膜的表面携带了更多的负电荷。由此可见,可以通过调控电解液的pH值,实现对CNT/CNF复合膜离子输运行为的调控。

2.2 CNT/CNF复合膜的离子输运行为研究

在氯化钾(KCl)溶液中K^+和Cl^-的扩散系数分别为1.96×10^{-9} m^2/s和2.03×10^{-9} m^2/s[20],由于两者非常接近,离子的输运行为测试使用KCl作为电解液。如图2(a)所示,三种膜在100 mmol/L KCl溶液中的*I-V*曲线都表现为线性特征,离子跨膜电流的大小顺序为$I_{CNT} > I_{CNT/CNF} > I_{CNF}$,但是离子的选择性顺序

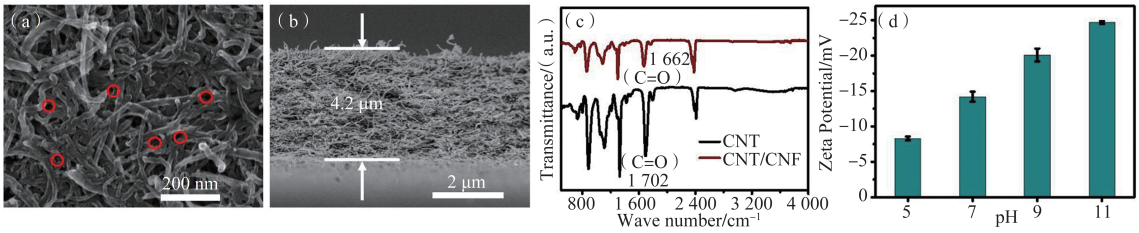


图 1　CNT/CNF 复合膜的扫描电镜图片(a)正面;(b)侧面;(c)不同样品的 FT-IR 光谱图;(d)CNT/CNF 复合膜在不同 pH 条件下的 Zeta 电位

Fig. 1　The SEM image of CNT/CNF hybrid membrane (a) surface and (b) cross-section view; (c) FT-IR spectrum of different samples; (d) Zeta Potential of the CNT/CNF hybrid membrane in KCl solution with different pH values

为 $R_{CNT/CNF} > R_{CNT} > R_{CNF}$(图 2b)。实验结果充分说明,CNT 和 CNF 复合之后薄膜的孔隙率增加,提高了离子的截留率,延长了离子在膜中的停留时间,提升了离子选择性[21]。对 CNT/CNF 复合膜而言,*I-V* 曲线在不同浓度的 KCl 溶液中也都呈现出线性关系(图 2c),说明离子的跨膜传输表现为线性的“欧姆”行为[22]。离子跨膜传输的电导率可以从 *I-V* 曲线中计算得出,如图 2(d)所示,离子传输的电导可以划分为两个不同的区域。当 KCl 溶液的浓度大于 1 mol/L 时,离子跨膜传输的电导率和溶液的浓度呈现出线性关系,表明此时离子传输主要由电解质溶液的浓度控制,而薄膜的表面电荷控制作用较弱[23];但是,当 KCl 溶液的浓度小于 1 mol/L 时,离子跨膜传输的电导逐渐开始偏离体相溶液的浓度,说明当电解质溶液浓度较低时,离子的传输是受薄膜的表面电荷控制的[24]。此外,我们在 0.1 mol/L KCl 溶液中研究了电解质溶液的 pH 值对离子跨膜传输电导的影响。如图 2(e)所示,当电解质溶液的 pH 值由 5 调节至 11 时,离子的电导从 4.76 mS 升高到 47.21 mS。这是由于薄膜的 Zeta 电位随着 KCl 溶液 pH 值的增加变得更负,说明薄膜表面携带的负电荷多,更加容易吸引抗衡离子通过。实验结果同时表明 CNT/CNF 复合薄膜可以在较宽泛的 pH 范围内工作,可应用于更广泛的工作场景。电解质溶液的种类是影响离子电导的另一个重要因素,图 2(f)中展示了不同电解质溶液中离子的电导。因为水合离子半径的大小顺序为:$r_{K^+} < r_{Na^+} < r_{Li^+}$[25],对于电荷相同的阳离子,水合离子的半径越小,离子跨膜所需要克服的能垒越低,相应

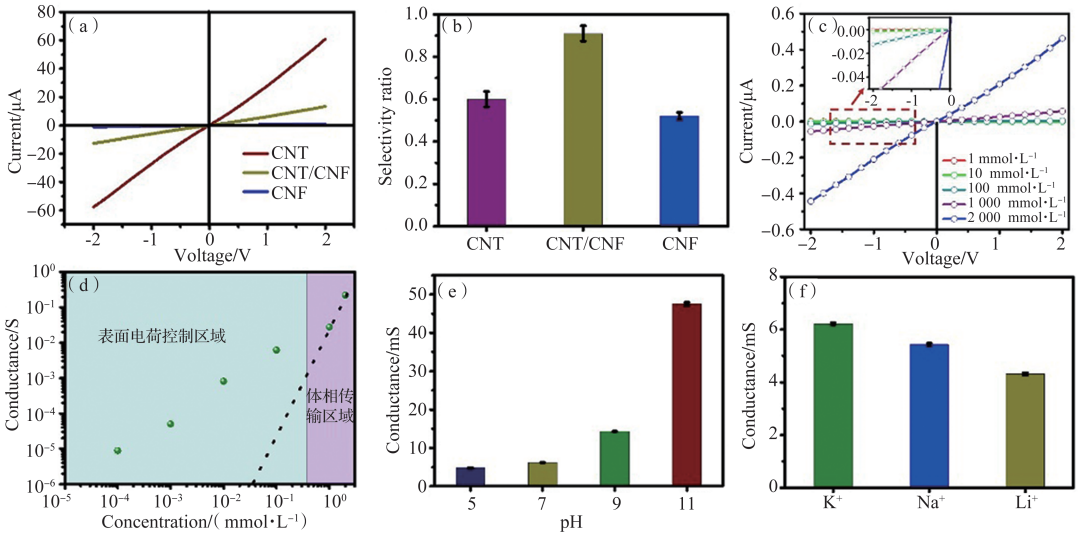


图 2　(a) 不同膜在 0.1 mol/L KCl 电解质溶液中的 *I-V* 曲线;(b) 不同膜的离子选择性;(c) CNT/CNF 复合膜在不同浓度的 KCl 电解质溶液中的 *I-V* 曲线;(d) CNT/CNF 复合膜在不同浓度的 KCl 电解质溶液中的电导;(e) CNT/CNF 复合膜在 0.1 mol/L KCl 电解质溶液中,不同 pH 条件下的电导;(f) CNT/CNF 复合膜在不同电解质溶液中的电导

Fig. 2　(a) *I-V* curves of different membranes in 0.1mol/L KCl solutions; (b) Ion selectivity of different membranes; (c) *I-V* curves of CNT/CNF hybrid membrane in KCl solutions with different concentrations; (d) The ion conductance of CNT/CNF hybrid membrane in KCl solutions with different concentrations; (e) The ion conductance of CNT/CNF hybrid membrane in 0.1 mol/L KCl solutions with different pH values; (f) The ion conductance of CNT/CNF hybrid membrane in different solutions

离子的跨膜电导值就越高。

2.3 CNT/CNF复合膜的盐差发电行为研究

由于CNT/CNF复合膜含有丰富的羧基官能团(-COOH),单个的碳纳米管相互交联形成了带负电荷的三维网络空间结构。所以,将薄膜置于具有盐浓度梯度的电解液溶液中时,阳离子将选择性地从高浓度溶液向低浓度溶液扩散,溶液中的混合吉布斯自由能转化为外电路中的电能。如图3(a)所示,利用Ag/AgCl电极和自制的双室电化学池对CNT/CNF复合膜的盐差能转换性能进行了测试。图3(b)是将薄膜置于pH值为9和浓度梯度为50倍的KCl电解质溶液中的*I-V*曲线。当电路接通后,高浓度侧的K^+在离子浓度梯度作用下将会向低浓度侧发生扩散,外电路中将会发生电子的转移。电路的开路电压为61 mV,短路电流为8.2 μA。由此可以计算得出电路的内阻为7.44 KΩ。图3(c)展示了盐差电池器件的对外输出功率随着外电路中电阻的变化趋势。在初始阶段,随着外电路中外接电阻的增加,输出功率也在逐渐增加,当外接电阻达到10 KΩ时,对外输出功率达到最大值5.77 W/m^2。当外接电路中的电阻值继续增加时,对外输出功率逐渐减小。即此盐差发电器件的最大输出功率在外接电阻为中位数值时达到最大。离子交换膜的稳定性对盐差发电器件的性能有非常重要的影响。图3(d)是将制备的薄膜分别在0.1 mol/L KCl溶液中放置不同的时间后测得对外输出功率。薄膜通过长时间的浸泡,构筑的盐差发电器件对外输出的功率没有出现明显的衰减。

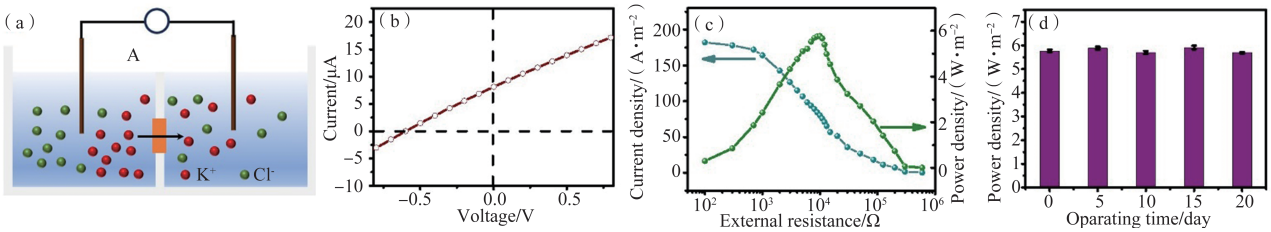


图3 (a) CNT/CNF复合膜组建的盐差发电器件示意图;(b) 50倍KCl溶液梯度下,CNT/CNF复合膜的*I-V*曲线;(c) 当外电路中接入不同电阻时,CNT/CNF复合膜的电流密度和功率密度;(d) 将CNT/CNF复合膜在0.1 mol/L KCl溶液中浸泡不同时间后,测得的最大对外输出功率

Fig. 3 (a) Schematic illustration of energy conversion of the CNT/CNF hybrid membrane under a concentration gradient; (b) The *I-V* curves of CNT/CNF hybrid membrane under a salinity gradient of 50-fold KCl solution; (c) The current desity and power density of the CNT/CNF hybrid membrane, when a electronic load was furnished in the external circuit; (d) The maximum power output values after the CNT/CNF hybrid membrane was immersed in 0.1 mol/L KCl soulution with different times

电解质溶液的性质对盐差发电的性能有着非常重大的影响,所以本文系统地研究了电解质溶液的pH值、温度和电解质溶液的种类对盐差发电器件输出功率的影响。图4(a)是在50倍浓度梯度时,在不同pH值的电解质溶液中,盐差发电器件的最大对外输出功率。随着溶液pH值的增加,最大对外输出的功率也在逐步提升。当电解质溶液的pH值为11时,对外输出的功率可达8.72 W/m^2。这是由于随着电解质溶液pH值的增加,有更多的负电荷在薄膜的表面聚集,使得薄膜的离子选择性增强,有助于外电路中静电流的产生,从而获得更高的对外输出功率。温度是影响离子传输的另一个重要因素。如图4(b)所示,当电解质溶液的温度从25 ℃提高至50 ℃时,对外输出功率从5.77 W/m^{2}增加至7.13 W/m^2。但是,当电解质溶液的温度继续升高至75 ℃时,对外输出功率降至4.36 W/m^2。在低温区,随着电解质溶液温度的增加,电解质溶液的黏性逐渐降低,有助于增加离子的传输速率,所以此种情况下离子跨膜传输的内阻随着温度的增加而降低,有助于盐差能转化为电能;在高温区,持续地增加电解质溶液的温度,将会导致溶液中产生气泡,温度越高,溶液中产生的气泡越多,这时离子跨膜传输的内阻会随着温度的升高逐渐增大,不利于盐差能转换为电能。虽然,随着温度的升高,CNT/CNF复合膜中会有少部分的氢键发生解离,暴露出更多的羧基官能团,但是此时溶液性质的变化对离子的输运行为起决定性作用。因此,在75 ℃时,对外输出功率会发生降低。离子的种类是影响离子传输行为的另一个重要因素,我们分别在LiCl、NaCl和KCl电解质溶液中,研究了盐差发电器件的能量转换性能。如图4(c)所示,由LiCl溶液到KCl溶液,对外输出的功率依次增加。这个和前述离子的传输电导是一致的,较高的离子电导有助于离子的扩散,可以提高对外输出功率。

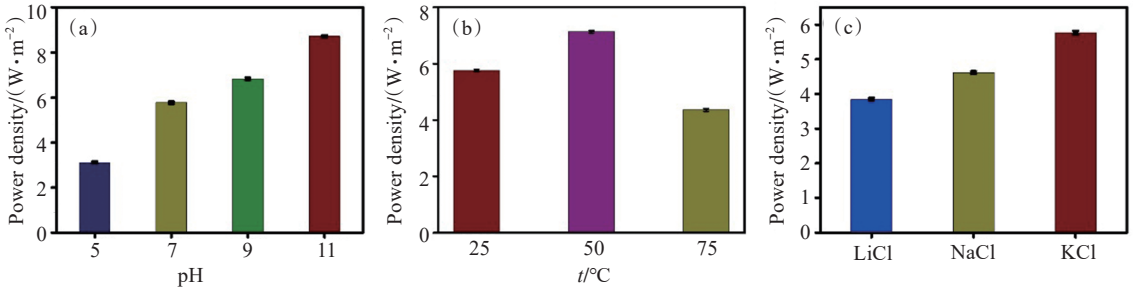


图 4　(a) CNT/CNF 复合膜在不同 pH 值下的最大对外输出功率；(b) CNT/CNF 复合膜在不同温度下的最大对外输出功率；(c) CNT/CNF 复合膜在不同电解质溶液中的最大对外输出功率

Fig. 4　Maximum power output values of the CNT/CNF hybrid membrane at different pH values (a) and at different temperatures (b); (c) Output power density of the CNT/CNF hybrid membrane in different electrolyte species

为了验证薄膜的可实用性，我们利用天然的海水与河水作为电解质溶液对 CNT/CNF 复合膜构筑的盐差发电器件做了研究。如图 5(a)所示，海水取自黄海(0.579 M，pH = 8.36)，河水取自山东临沂的沂河(0.556 M，pH = 8.06)，最大的输出功率可达 6.2 W/m²(图 5b)，比人工海水和河水混合获得的功率要大。自然界的海水和河水中含有多种盐分，比如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^{+}和 Na^{+}等，具有较高电荷的离子会增加两种溶液的盐浓度梯度，同时在外电路中会有更多的电子转移，有助于盐差能向电能的转换[26]。此外，在不补充电解质溶液的条件下，外电路中的输出电流在两个小时内只有 3.0% 的衰减(图 5c)，充分说明了薄膜可以稳定局部的离子浓度，促进盐差能平稳地转化为电能。

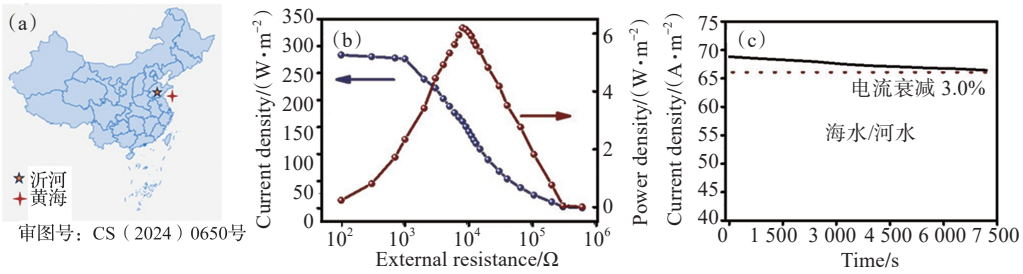


图 5　(a) 验证 CNT/CNF 复合膜的实用性，所用海水取自黄海，河水取自沂河；(b) 以天然海水和河水作为电解质溶液时，当外电路中接入不同的电阻时，CNT/CNF 复合膜在外电路中的电流密度及其对外输出功率密度；(c) 对外输出电流密度随时间的变化曲线

Fig. 5　(a) The seawater and river water was attained from Yellow Sea and Yihe River, respectively, to verify the practical application of the CNT/CNF hybrid membrane; (b) The current desity and power density of the CNT/CNF hybrid membrane using the solution from Yellow Sea and Yihe River, when a electronic load was furnished in the external circuit; (c) Without refilling the electrolyte solution, the output current density in the external circuit only shows 3.0% dampingn within about 1 h, implying that the CNT/CNF hybrid membrane is capable of stabilizing the local concentration gradient and facilitating the steady power generation process

3　结　论

本文通过在碳纳米管薄膜中掺入一定量的纤维素，构筑了具有三维网络结构的带电空间，提高了 CNT/CNF 复合膜的孔隙率，从而增强了其离子选择性和传输通量。通过改变电解液的性质，系统地研究了电解液的 pH 值、温度和种类对离子输运行为和盐差能转换的影响。将 CNT/CNF 复合膜与自然界中的海水与河水组装成盐差发电器件时，对外输出的最大功率可达 6.2 W/m²。本文通过提升薄膜的孔隙密度提高了盐差发电的性能，为高性能盐差发电器件的构筑提供了新的思路。

参考文献

[1] HASSAN Q, VIKTOR P, AI-MUSAWI T J, *et al*. The renewable energy role in the global energy Transformations[J]. Renewable Energy Focus, 2024, 48: 100545.

[2] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy [J]. Nature materials, 2017, 16(1): 16-22.

[3] 王威，李东东. CR61 苯磺酸阳离子交换膜与碱金属氯化物水溶液的电解质分配平衡[J]. 盐湖研究，2025，33(2)：1852-1855.

[4] GIELEN D, BOSHELL F, SAYGIN D, *et al*. The role of renewable energy in the global energy transformation[J]. Energy strategy reviews, 2019, 24: 38-50.

[5] QIAN Y, LIU D, YANG G, *et al*. Boosting osmotic energy conversion of graphene oxide membranes via self-exfoliation behavior in nano-confinement spaces[J]. Journal of the American

Chemical Society,2022,144(30):13764-13772.
[6] JACOBSON M Z, DELUCCHI M A, BAUER Z A F, *et al*. 100% clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world[J]. Joule,2017,1(1):108-121.
[7] ZHANG C,XIAO T,HE J,*et al*. Room-Temperature synthesis of a COFs membrane via LBL self-assembly strategy for energy harvesting[J]. Small,2023,19(37):2301512.
[8] HOU S,JI W,CHEN J,*et al*. Free-Standing covalent organic framework membrane for high-efficiency salinity gradient energy conversion[J]. Angewandte Chemie, 2021, 133(18): 10013-10018.
[9] RASTGAR M,MORADI K,BURROUGHS C,*et al*. Harvesting blue energy based on salinity and temperature gradient:challenges, solutions, and opportunities[J]. Chemical Reviews, 2023,123(16):10156-10205.
[10] LI J,ZHANG C,WANG Z,*et al*. Salinity gradient energy harvested from thermal desalination for power production by reverse electrodialysis[J]. Energy Conversion and Management, 2022,252:115043.
[11] WEI L,JIANG L. Two-Dimensional nanofluidic membranes toward harvesting salinity gradient power[J]. Accounts of Chemical Research,2021,54(22):4154-4165.
[12] DAI H. Carbon nanotubes:Opportunities and challenges[J]. Surface science,2002,500(1/3):218-241.
[13] DE VOLDER M F L,TAWFICK S H,BAUGHMAN R H,*et al*. Carbon nanotubes:Present and future commercial applications[J]. Science,2013,339(6119):535-539.
[14] LAMM M E,LI K,QIAN J,*et al*. Recent advances in functional materials through cellulose nanofiber templating[J]. Advanced Materials,2021,33(12):2005538.
[15] GUPTA N,GUPTA S M,SHARMA S K. Carbon nanotubes:Synthesis,properties and engineering applications[J]. Carbon Letters,2019,29(5):419-447.
[16] PENNELLS J,GODWIN I D,AMIRALIAN N,*et al*. Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources[J]. Cellulose,2020,27(2):575-593.
[17] PUTRA N,RAWI S,AMIN M,*et al*. Preparation of beeswax/multi-walled carbon nanotubes as novel shape-stable nanocomposite phase-change material for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage,2019,21:32-39.
[18] GUAN Q F,YANG H B,HAN Z M,*et al*. Sustainable cellulose-nanofiber-based hydrogels[J]. ACS Nano,2021,15(5):7889-7898.
[19] KWON G,LEE K,KIM D,*et al*. Cellulose nanocrystal-coated TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films for high performance all-cellulose nanocomposites[J]. Journal of Hazardous Materials,2020,398:123100.
[20] 王佳怡,毕二平. 羧酸类药用活性化合物在生物碳质上的吸附特性[J]. 环境科学研究,2017,30(8):1278-1286.
[21] ZHANG Z,WEN L,JIANG L. Bioinspired smart asymmetric nanochannel membranes[J]. Chemical Society Reviews,2018,47(2):322-356.
[22] ZHANG,Q,LIU,Q,KANG J,*et al*. Robust sandwich-structured nanofluidic diodes modulating ionic transport for an enhanced electrochromic performance[J]. Advanced Science,2018,5(9),1800163.
[23] CHEN,W,WANG Q,CHEN J,*et al*. Improved ion transport and high energy conversion through hydrogel membrane with 3D interconnected nanopores[J]. Nano Letters,2020,20(8),5705-5713.
[24] ZHU C,LIU P,NIU B,Metallic two-dimensional MoS_2 composites as high-performance osmotic energy conversion membranes[J]. Journal of the American Chemical Society,2021,143(40),1932-1940.
[25] ZHANG H,HOU J,HU Y,*et al*. Ultrafast selective transport of alkali metal ions in metal organic frameworks with subnanometer pores[J]. Science advances,2018,4(2):eaaq0066.
[26] ZHANG Z,HE L,ZHU C. Improved osmotic energy conversion in heterogeneous membrane boosted by three-dimensional hydrogel interface[J]. Nature Communications,2020,11:875.

Nanotubes/Nanofibers Hybrid Membrane for Salinity Gradient Energy Conversion

LIU Cong, YANG Zeyu, QIN Qing, FU Mingzhe, DENG Yiyi, LI Ruirui*,
WANG Shuguang*, LI Faqiang*
(*School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi*, 276000, *China*)

Abstract: The salt gradient energy contained in fluids is a promising "blue energy" due to its abundant reserves and easy accessibility. Currently, the capture of salt gradient energy mainly relies on membrane-based reverse electrodialysis. High-performance salt gradient energy conversion requires ion exchange membranes with excellent ion selectivity and rapid mass transport. In this work, highly porous ion-selective membranes were designed to achieve high-performance salinity gradient energy conversion. A certain amount of nanofibers rich in -OH groups was incorporated into the carbon nanotube membrane, forming a three-dimensional (3D) charged space through hydrogen bonding, which increases pore density and improves the ion selectivity and mass transport of the membrane. When natural seawater and river water were mixed, a power density of 6.2 W/m^2 was achieved. This work provides a novel design strategy for the construction of salinity gradient energy conversion devices and promotes the practical application of new energy conversion systems.

Key words: Carbon nanotubes; Celluose; Salinity gradient energy conversion; Ion-Selective membrane; Pore density