中国科学: 化学 2025 年 第 55 卷 第 2 期: 384 ~ 399
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

仿生纳米通道膜用于海洋渗透能转化研究进展

刘芳园[1], 霍西学[1], 王俊茜[1], 侯淑华[1*], 闻利平[2,3*]

1. 渤海大学化学与材料工程学院, 锦州 120010
2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190
3. 中国科学院大学未来技术学院, 北京 100049
*通讯作者, E-mail: houshu@buaa.edu.cn; wen@mail.ipc.ac.cn

收稿日期: 2024-08-21; 接受日期: 2024-09-26; 网络版发表日期: 2024-09-29
国家重点研发计划资助项目(编号: 2022YFB3805904, 2022YFB3805901, 2022YFB3805900)、国家自然科学基金资助项目(编号: 22005038, 22122207, 21988102)和中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队项目(YSBR-039)

摘要 海洋渗透能因其无碳排放和环境友好的特点而备受关注. 反向电渗析技术(RED)是实现海洋渗透能转化的有效方法, 而膜作为RED的核心, 其性能在这一过程中起着至关重要的作用, 决定了海洋渗透能捕获效率. 近年来, 仿生纳米通道膜的研究取得了显著进展, 这些膜模拟了生物体内离子通道的结构和功能, 与传统离子交换膜相比, 展示了优异的离子选择性和传导性能. 本文系统综述了仿生纳米离子通道膜的制备技术及其在海洋渗透能转化中的应用现状与前景. 同时, 本文还总结了仿生纳米通道膜在实际应用中面临的主要挑战, 并展望了其未来的发展方向.

关键词 海洋渗透能, 仿生纳米通道, 离子选择性, 离子输运

1 引言

海洋渗透能是一种产生于江河入海口处的可再生能源, 利用海水和河水间的盐度差, 被称为“蓝色能源”[1~3]. 这种能量形式具有可再生、无碳排放、不污染环境等优点[4,5]. 据统计, 世界盐差能可达2 TW, 能够满足目前全球能源需求总和[6]. 随着石油、煤炭、天然气等不可再生能源日益枯竭, 发展海洋渗透能等海洋可再生能源在世界主要沿海国家都具有重要意义. 目前海洋渗透能的捕获主要通过反向电渗析技术(RED)[7~10]和压力延迟技术(PRO). 反向电渗析法的基本原理如图1a所示[11]. 在反向电渗析装置中, 浓盐水和稀盐水分别位于两侧, 由阴离子或阳离子交换膜隔开, 离子选择性从高浓度溶液移动到低浓度溶液(阳离子如Na^+选择性通过阳离子交换膜, 而阴离子Cl^-无法通过阳离子交换膜; 对阴离子交换膜离子传输方向相反), 在电极上发生氧化还原反应, 并输出电能, 完成海洋渗透能的捕获. 将阴阳离子膜交替放置, 阴阳离子在溶液中会定向流动, 这样在膜的两侧会产生电势差, 当整个回路中接入外部负载时, 电子通过外部电路从阳极传到阴极形成电流, 产生电能. 利用盐差发电的RED技术主要是通过离子定向扩散过程实现的, 膜作为RED技术的关键组件, 其性能直接影响海洋渗透能的捕获效率. 据统计计算, RED技术实现商业化应用

引用格式: Liu F, Huo X, Wang J, Hou S, Wen L. Biomimetic nanochannel membranes for osmotic energy conversion. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 384–399, doi: 10.1360/SSC-2024-0186

© 2024 《中国科学》杂志社

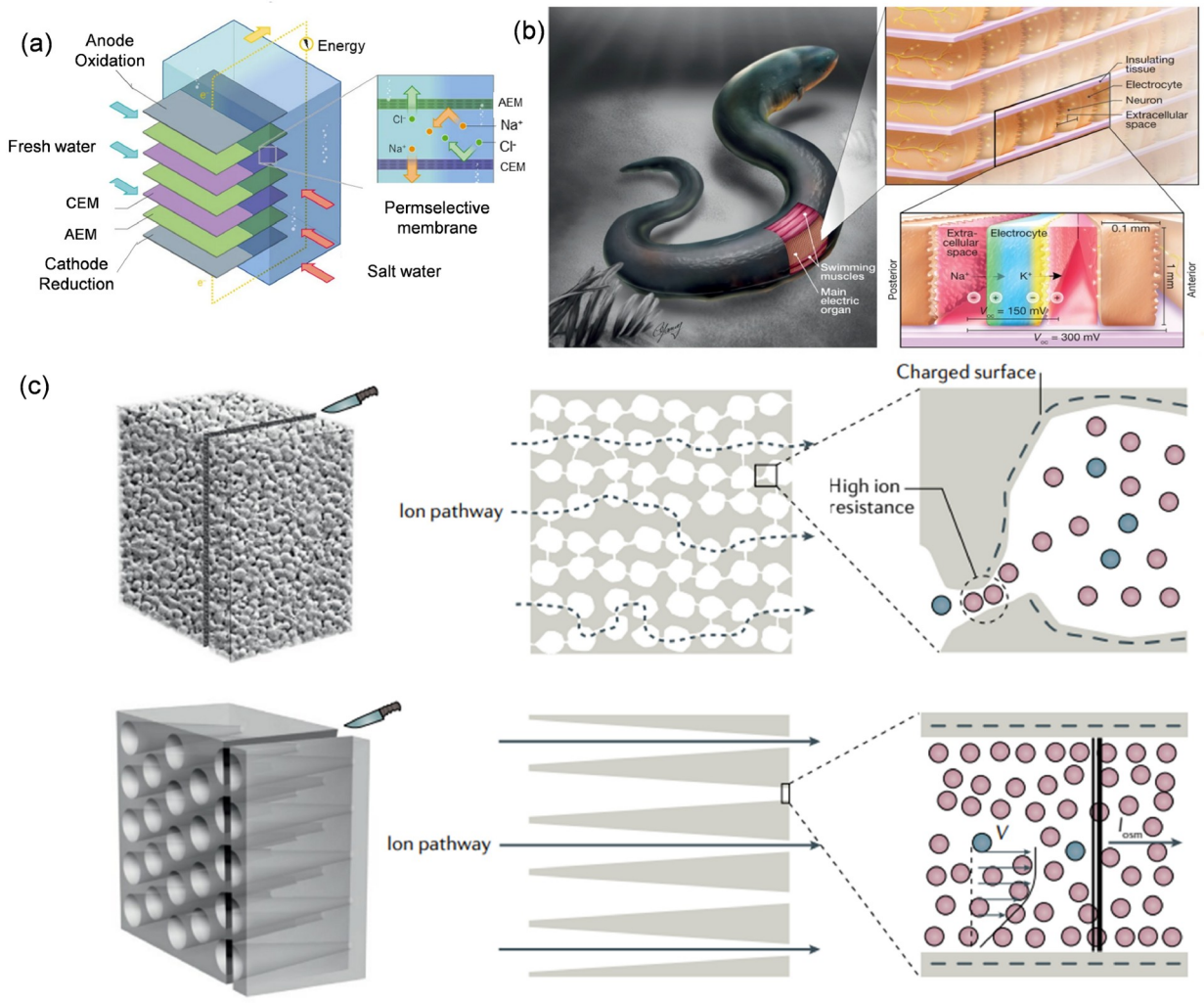


图 1　(网络版彩图) (a) 海洋渗透捕获机理[11]. (b) 电鳗发电机理[24]. (c) 传统离子交换膜及仿生纳米通道膜结构及其离子传输行为 (上: 传统离子交换膜; 下: 仿生纳米通道膜)[29]

Figure 1　(Color online) (a) Osmotic energy conversion mechanism [11]. (b) Mechanism of electricity generation from eel [24]. (c) Representative structure and corresponding schematic of transmembrane ion transport of an ion-exchange membrane (up) and a nanofluidic channel membrane (down) [29].

输出功率密度需达到5 W m^{-2} [12,13], 而传统离子交换膜根据文献最大输出功率密度为2.9 W m^{-2} [14], 无法达到商业化应用. 传统的离子交换膜由于膜内阻较大, 离子传输通量低等问题, 限制了渗透能的转化效率. 低电阻和高选择性的膜对提高RED的净输出功率是必需的[15~19].

生命体中的离子通道在神经信号传导和能量转化方面扮演着非常重要的角色[20]. 例如, 电鳗被称为水中的“高压线”, 瞬间放电电压可达600伏以上, 这得益于其腹部富含层级排列的离子通道和离子泵 (图1b), 在静息状态下, 细胞膜两膜上开放的K^+通道产生相等且相反的−85 mV跨膜电位, 总跨细胞电位为零; 在受到外界刺激或捕食时, 细胞膜一侧的Na^+通道打开, K^+通道关闭产生+65 mV的动作电位, 这是由于对Na^+和K^+离子的相对选择性发生了变化, 两层膜上的总跨细胞电位为+150 mV (图1b右下), 将数千个这种细胞连接起来, 瞬间产生高压[21,22]. 这种独特的生物机制为研究人员提供了灵感, 开发了不同类型的仿生离子通道并用于海洋渗透能转化[12,23~28], 与传统的离子交换膜相比, 仿生离子通道膜展示出卓越的离子选择性及高的离子传输通量 (图1c), 表现出巨大的应用潜力. 本文综述了不同类型仿生离子通道膜的构建方

法、离子传输行为以及它们在渗透能转化领域的应用. 通过探讨仿生离子通道膜的优势和改进策略, 本文旨在推动仿生离子通道技术在海洋渗透能转化中的广泛应用, 提供更加高效的能源解决方案.

2 仿生纳米通道及其构建方法

电解质中的离子通过纳米通道时, 由于双电层的存在, 阴阳离子的输运性质会有不同, 如图2a所示, 当带电离子远离双电层的时候, 离子运动是随意的, 可以自由扩散; 然而, 当两个带电平面相互靠近达到纳米级尺寸时, 离子传输主要受双电层控制. 它的数值可以从德拜–休克尔方程中计算出来 (图2b). 从浓度和双电层厚度的关系我们可以看出, 随着溶液浓度的降低, 双电层的厚度相应增加. 要想双电层发挥作用, 一定是在纳米尺寸的范围内. 对于对称性的纳米孔如圆柱形纳米孔, 离子传输的方向主要和施加电极的方向有关, 无法实现离子定向传输.

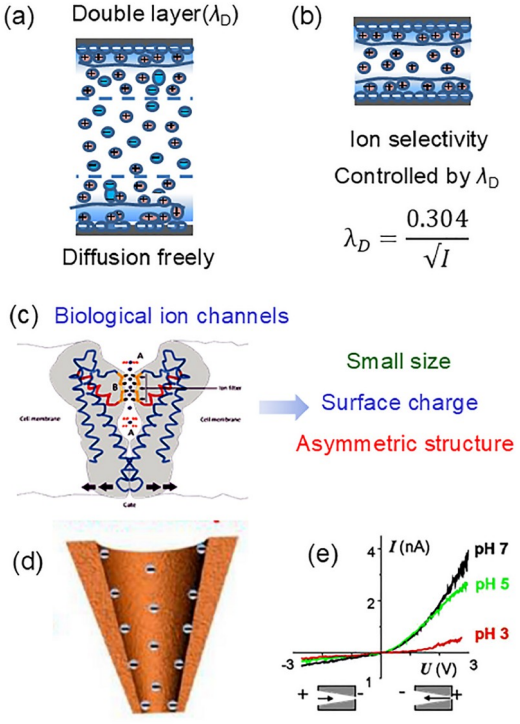


图 2 (网络版彩图) (a) 双电层外离子自由运动示意图. (b) 纳米通道中离子选择性运动. (c) 生命体中离子通道. (d) 仿生纳米孔. (e) 仿生纳米孔非对称离子输运[30]

Figure 2 (Color online) (a) The scheme of the ion diffuse freely far away from the electric double layer. (b) Ion transport selectively through the nanochannel with the overlapped double layer. (c) The biological ion channels. (d) Biomimetic nanpores. (e) The asymmetric ion transport in biomimetic nanopores [30].

在生命体系中, 离子定向传输对于维持细胞功能至关重要, 这一过程通常由离子泵和离子通道来实现. 例如, 钠泵、钾泵和质子泵等. 这些生物分子的结构和功能特性为设计仿生材料提供了灵感. 研究人员发现, 这些生命体中的离子泵和离子通道普遍具备三个显著特性: 纳米级别的小孔径、表面荷电以及非对称的几何结构 (图2c). 纳米级别的小孔径, 这有助于精确筛选离子; 表面荷电, 为离子传输提供了驱动力; 非对称的几何结构, 可以限制和引导离子的传输路径来增强特定离子的透过性, 进一步增强了离子的选择性运输. 这些特性共同作用, 使得离子能够高效且有选择性地通过这些通道. 基于以上仿生原理制备固态仿生纳米孔 (图2d), 具有小的纳米或者亚纳米孔道, 通过功能化方式使之表面带有一定的电荷, 同时具备非对称形状, 这些仿生纳米孔展示了定向传输离子的性能, 并表现出离子整流特性 (图2e), 即在正向电压下电流值高于反向电压下的电流值, 这一类似二极管整流效应的*I*–*V*曲线说明在上述体系中存在阴阳离子输运优先选择的现象. 仿生纳米孔通过模拟自然界中离子通道的选择性机制来实现离子筛分. 研究人员通过创新的方法, 如将螺旋多孔有机盐分子笼(CPOS)原位生长在锥形纳米孔中, 成功地实现了钾离子的快速选择性传输以及单价离子的筛分作用. 这种方法受到生物KcsA通道的启发, 能够在亚纳米尺度上展现出离子整流行为, 其中钾离子的传输速度达到了94.4 mmol m^{-2} h^{-1}, 且K^+/Li^+和K^+/Na^+的选择性比分别高达363和31[31]. 此外, 研究人员还提出了基于二维MXene层状膜和EDTA分子构建的二维亚纳米通道膜(MLM-EDTA), 这种膜具有规则有序的亚纳米级通道, 实现了一/二价阳离子的高效稳定分离. 通过实验结合理论计算与模拟, 揭示了二价离子跨膜时的能垒来自于亚纳米通道的尺寸排阻效应以及限域强化的EDTA分子对离子的识别效应[32]. 这些研究成果展示了仿生纳米孔在离子筛分领域的显著进展, 为开发新型高效、精密的离子分离技术提供了新的可能性.

研究者通过刻蚀法、涂覆法、相转化法和抽滤法制备仿生纳米通道膜.

2.1 刻蚀法

受自然界生物离子通道非对称结构的启发, 研究

人员采用多种刻蚀技术在不同的基底上制备纳米孔通道. 如Ling团队[33]利用激光热刻蚀技术在聚合物上制备非对称纳米通道(图3a); Golovchenk等[34]采用离子束刻蚀法在硅材料上制备纳米孔通道(图3b); Storm等[35]采用电子束收缩法制备非对称纳米孔(图3c); 此外, 还采用重离子轰击加径迹化学刻蚀的方法来制备聚合物纳米孔道(图3d)[36,37]; 目前, 这些技术能够制备出不同形状的非对称纳米通道(图3e). 刻蚀法制备仿生纳米孔在精确控制尺寸和形状、多功能表面化学、独特的离子传输特性以及良好的应用稳定性方面具有显著优势, 但也存在制备过程复杂、成本较高以及功能化限制等缺点. 未来的研究会集中在简化制备过程、降低成本和扩展功能化选项上.

2.2　涂覆法

仿生纳米通道一般具有非对称的化学组成、孔道结构、电荷性质(正负电荷)及电荷密度. 通过涂覆法可以有效调控仿生纳米通道的性质. 具体方法是在一种具有纳米通道的膜表面旋涂含有另外一种可形成纳米通道的膜溶液, 通过溶液挥发形成新的纳米通道, 进而制备仿生非对称纳米通道膜. 例如, Zhu等人[38]在荷负电磺酸离子交换膜表面旋涂荷正电吡啶盐铸膜液, 烘干后得到具有非对称的孔径及相反的电荷的仿生纳米通道膜(图4); Gao等[39]在氧化铝膜表面旋涂介孔碳溶液, 通过溶液挥发自组装得到结构、化学组成及表面电荷非对称的仿生纳米二极管; Hou等[40]将荷负电的磺化聚醚醚酮溶液(SPEEK)涂覆至多孔氧化铝膜(AAO)上, 通过改变溶液pH调控氧化铝层电荷密度及电性, 当溶液的pH低于AAO膜的等电点时, AAO层带正电, pH值越低, AAO层的电荷密度越高; 当溶液pH高于AAO的等电点时, AAO层荷负电; 在pH 3~11范围内SPEEK层均带负电荷, 通过调控pH得到多种荷电非对称仿生纳米通道膜; Zhai等[41]通过在AAO表面上旋涂聚磺苯乙烯(PSS)/MOF溶液, 通过调控PSS含量自组装后得到一系列结构、化学及电性非对称的杂化仿生纳米通道膜.

综上所述, 涂覆法在制备仿生纳米通道膜方面展现出巨大潜力. 此方法不仅能够精确调控纳米通道的物理结构, 还能有效调整其电荷特性, 为设计和优化高性能纳米通道膜提供了极大的灵活性.

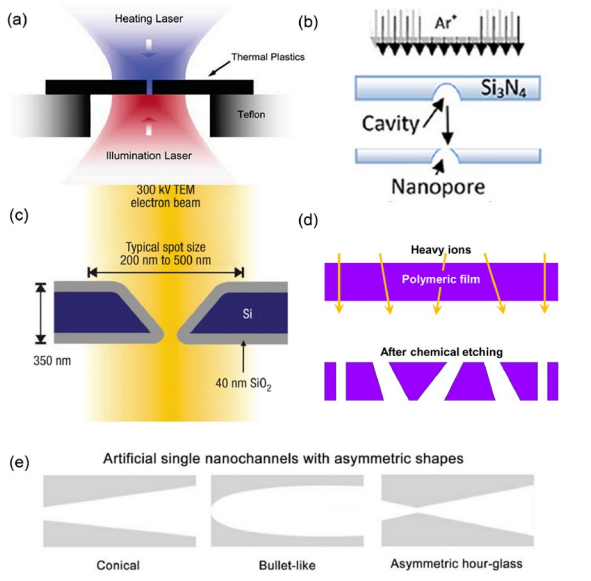


图 3　(网络版彩图) (a) 激光热刻蚀技术制备纳米孔[33]. (b) 离子束收缩法制备纳米孔[34]. (c) 电子束收缩法制备纳米通道[35]. (d) 化学刻蚀重离子核径迹制备聚合物膜上纳米通道. (e) 非对称纳米通道

Figure 3　(Color online) (a) Lithography-free formation of nanopores in plastic membranes using laser heating [33]. (b) Fabrication of nanopore using ion-beam sculpting [34]. (c) Fabrication of solid-state nanopores with single-nanometre precision using electron-beam lithography and anisotropic etching [35]. (d) Heavy ions and chemical etching method for preparing nanochannels. (e) Asymmetric nanochannels.

2.3　相转化法

采用刻蚀法、旋涂法能够得到仿生非对称纳米通道, 但仍然存在制备规模小和制备过程复杂的问题, 不

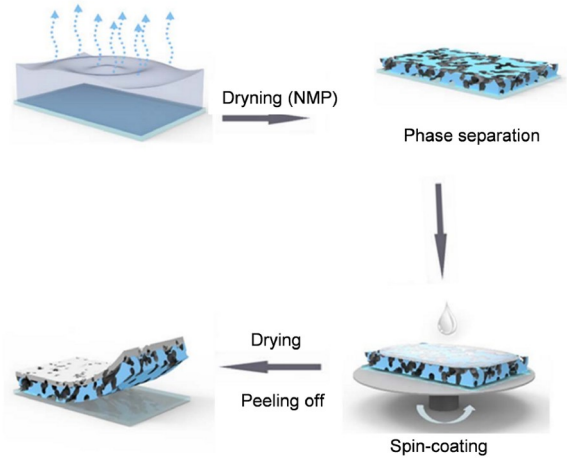


图 4　(网络版彩图) 3D介孔Janus膜的制备[38]

Figure 4　(Color online) Preparation process of the 3D Janus nanoporous membrane [38].

能满足实际生产的规模化制备需要. 相转化方法是一种常用的高分子分离膜制备方法, 已广泛应用于工业化生产. 相转化法是将聚合物溶解在合适的溶剂中形成铸膜液, 然后将铸膜液倒在玻璃板或者支撑层上, 采用刮刀在支撑层上形成均匀的铸膜液层, 通过调控刮刀厚度调控铸膜液层的厚度; 然后将其放至凝固浴(水、甲苯等), 铸膜液和凝固浴间发生双向扩散出现相分离, 形成聚合物富集相和聚合物贫相, 进而获得相转化膜. 相转化膜的形成受到铸膜液溶剂和凝固浴间相互扩散速度及铸膜液浓度的影响. 相转化初期, 两者交换速度较快, 在膜表面形成致密层; 随着膜表面致密层的形成, 交换速度减慢, 在膜体内部形成大孔, 最终得到非对称孔分布结构的膜. 相转化法通过物理相分离过程实现膜孔结构的调控. 例如, Wen等[42]通过相转化方法制备了带负电的非对称仿生纳米通道膜(图5). 将磺化聚醚醚酮溶解在*N*-甲基吡咯烷酮中制备铸膜液, 在玻璃板上刮涂后转移至甲苯中相转化, 调整刮刀厚度得到不同长度纳米通道. 所制备的相转化膜具有致密的表层, 通过高角环形暗场扫描透射可看到亲水纳米通道, 孔径在20至60纳米; 膜下层为大孔结构, 形成了结构非对称、电荷密度非对称的仿生纳米通道膜, 并将其应用于海洋渗透能的捕获, 盐差发电功率密度可达5.8 W m^{-2}. 这项研究为荷电仿生纳米通道膜的制备提供了新的思路(图5).

2.4 抽滤法

二维纳米片因其独特的片层及介孔结构, 在分离和离子传输领域具有广泛的应用前景[43]. 抽滤法是一种制备二维纳米通道膜的常用方法, 具有设备简单、操作简便的优点. 具体操作步骤如下: 首先, 将二维纳米片分散在溶液中, 形成均匀的悬浮液; 然后通过真空抽滤将悬浮液抽滤至滤膜上, 形成致密的层装膜. 通过调控纳米片的浓度可控制膜的厚度; 通过纳米片改性及添加剂可调控膜的电荷和孔径分布[44,45]. 如Wang等人[46]将凯夫拉纤维与WS_2纳米片混合溶液通过抽滤方法制备仿生二维膜, 膜表面荷负电且具有抗菌性能; Kuehl等人[47]合成了系列共价有机框架(COF)纳米片, 然后通过抽滤法制备COF膜, 膜的孔径、电荷可调, 应

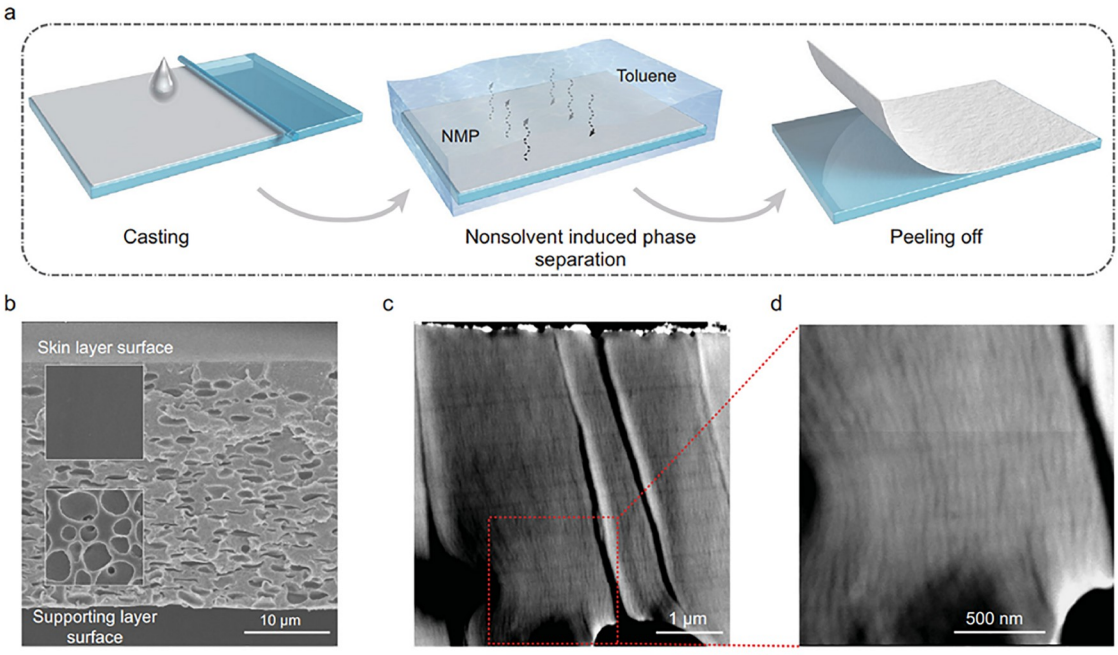


图 5 (网络版彩图) 磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜的制备及表征. (a) 相转化法制备SPEEK膜过程. (b) 非对称SPEEK膜截面图, 包含薄的皮层及大孔支撑层. (c, d) SPEEK膜皮层结构纳米通道, 尺寸20~60 nm[42]

Figure 5 (Color online) Fabrication method of the SPEEK membrane and characterization of nanochannels. (a) Steps for preparing membranes based on NIPS process. (b) Asymmetric morphology of SPEEK membrane cross-section, consisting of the thin skin layer and supporting layer. Insets: scanning electron microscopy (SEM) views of skin layer surface and the supporting layer surface. (c) Cross-section of the skin layer obtained from HAADF-STEM. (d) Magnified view of (c). Numerous hydrophilic nanochannels are found through the skin layer with sizes ranging from 20 to 60 nm [42].

用于水处理领域. Wang等人[48]制备了负载光电分子的蒙脱土纳米片，与MXene纳米片通过分步抽滤方法组装获得一种基于Janus膜的二维纳米流体系统，在光照条件下，电荷分离激发形成膜内电场和温差驱动离子传输. Ding等人[49]分布制备了表面带正电荷表面带负电的MXene纳米片溶液，通过抽滤法获得电性相反的二极管纳米通道膜. 综上所述，抽滤法作为一种简单高效的制备方法，能够有效调控二维纳米通道膜的结构和性能.

综上所述, 制备仿生纳米通道膜时, 必须根据实际应用需求和材料的固有特性来选择最合适的制备方法. 每种制备技术都有其独特的优势和局限性, 这些特点在实际应用中需要予以充分考虑. 以下是各种制备方法的优缺点概览(表1)

3　仿生纳米通道膜用于海洋渗透能捕获

海洋渗透能转化效率与膜的离子输运性能密切相关. 其中膜的离子选择性和离子传导性能起着决定性作用. 纳米通道的孔特性显著影响离子输运性能[5,50]. 在生物体内, 离子通道受到外界刺激(如电压、配体活化、表面应力)时, 离子通道蛋白会发生特定的电荷及构型变化, 从而选择性的输运离子. 仿生纳米通道模拟了这一机制, 对离子选择性输运, 为海洋渗透能的捕获提供了新的思路[51]. 与依赖于亚纳米孔径离子分离的传统离子交换膜相比，由较大的纳米流体通道组成的膜，扩散–渗透传输及双电层内界面渗透压降低了离子传输阻力, 提高了其离子传输通量(图1c)[29]. 纳米通道的孔径结构及电荷是离子选择性输运的主要影响因素. 为此, 研究人员制备了一系列仿生纳米通道并应用于海洋渗透能的捕获. 这些仿生纳米通道通过精细调控结构、表面电荷及浸润性，实现了高效的离子选择性输运, 从而显著提高了海洋渗透能的转化效率.

3.1　孔径结构非对称仿生纳米通道膜应用于渗透能捕获

生物体内的离子通道表现出结构非对称的特性, 例如, 离子通道的一端为大口, 另一端为狭窄通道. 受此启发，科学家们制备了一系列结构非对称的纳米通道，展示出单向离子输运性能，为海洋渗透能的高效转化提供了新的可能. 纳米通道根据其维度可分为三维纳米通道(3D)、二维纳米通道(2D)及一维纳米通道(1D). 3D纳米通道具有互联三维通道，为离子传输提供了更多的选择. 可以通过聚合物微相分离、纤维及多孔材料堆叠获得. 2D纳米通道通常是由二维材料(如石墨烯、MXene)等有序排列形成，纳米片的堆叠扩大了离子通道的横向尺寸，并且具有可调的纳米通道尺寸[52,53]; 1D纳米通道为最简单的纳米通道，为圆柱型直通通道，如碳纳米管、毛细玻璃管、共价有机框架[54~58]等. 1D纳米通道具有直通的孔道，有利于离子直线传输, 能够有效降低离子传输阻力, 提高离子传输通量[59]. 为了研究仿生纳米通道结构对海洋渗透能的影响，研究者通过改变纳米材料的尺寸、类型、结构和化学特性制备了3D/1D、3D/2D、3D/3D、2D/2D、2D/1D及1D/1D仿生纳米通道，并探索了其在海洋渗透能转换方面的应用. 这些研究为海洋渗透能的高效利用提供了新的思路和技术支持.

3D/1D纳米通道是由三维纳米通道网络和一维纳米通道阵列组成[60]. 1D纳米通道阵列主要用来缩短离子传输路径，提高离子传输效率; 而3D纳米通道对离子选择性输运起着关键作用. 介孔材料孔径范围为2~50 nm，具有高比表面积和有序的纳米孔道结构，为

表 1　仿生纳米通道制备方法优缺点

Table 1　The advantages and disadvantages of biomimetic nanochannel preparation methods

制备方法	优点	缺点
刻蚀法	精确调控纳米孔尺寸和形状	制备步骤复杂, 规模化制备困难
涂覆法	适用于多种材料, 具有多样性和灵活性特点; 纳米通道性能可精准调控	涂层不均匀及两层界面相容性问题
相转化法	制备工艺简单, 适合大规模生产, 成本低; 纳米通道结构调控灵活	纳米通道电荷调控较难, 无法制备电荷性质相反的复合膜
抽滤法	实验室范围简单易行、厚度可控	孔径分布不均一, 存在缺陷

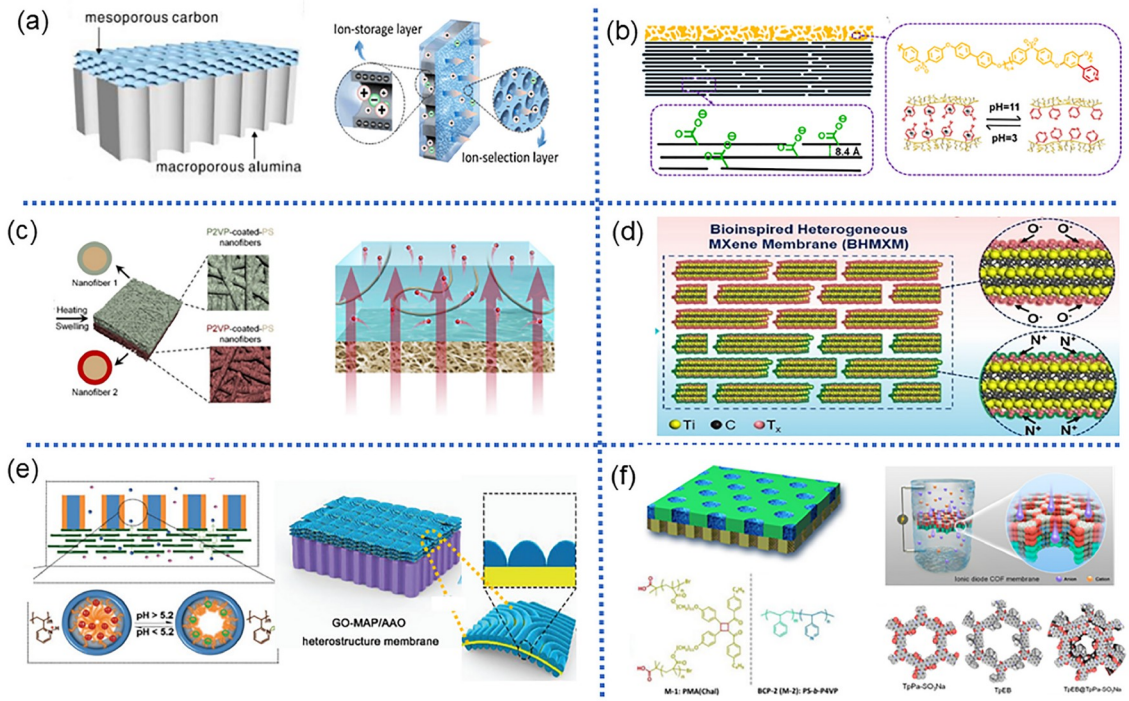


图 6 (网络版彩图) 孔径结构非对称仿生纳米通道膜. (a) 3D/1D纳米通道膜[39,62]. (b) 3D/2D纳米通道膜[63]. (c) 3D/3D纳米通道膜[64,65]. (d) 2D/2D纳米通道膜[49,69]. (e) 2D/1D纳米通道膜[70,71]. (f) 1D/1D纳米通道膜[72,73]

Figure 6 (Color online) Geometry asymmetry nanochannel membrane [39,62]. (a) 3D/1D nanochannel membrane [63]. (b) 3D/2D nanochannel membrane [64,65]. (c) 3D/3D nanochannel membrane [49,69]. (d) 2D/2D nanochannel membrane [49,69] (e) 2D/1D nanochannel membrane [70,71]. (f) 1D/1D nanochannel membrane [72,73].

离子的选择性输运提供了有利条件. Gao等人[39]制备的AAO/介孔碳复合膜(图6a), 介孔大小为7 nm, 制备的复合膜具有高整流比, 最大发电功率密度达3.46 W m^{-2}. 此外, 一维纳米纤维/纳米线相互聚集可形成三维互连孔隙结构[61]. 例如, Xin等人[62]制备了AAO/天然蚕丝纤维非对称复合膜(图6c), 其中蚕丝纤维形成的三维网络平均孔径约为20 nm, 荷负电, 选择性传输Na^+, 最大发电功率密度达2.86 W m^{-2}.

3D/2D纳米通道膜结合了三维纳米通道网络和二维平面纳米通道阵列的优势, 可实现高效的物质传输和分离性能. Zhu等人[63]在氧化石墨烯膜表面引入带正电荷的工程化聚合物聚苯硫醚, 获得异质复合膜. 复合膜具有2D平面纳米通道, 层间距为8.4 Å, 以及3D纳米通道, 孔径为8 nm. 复合膜的离子传输性能可通过调节溶液的pH, 当pH低于3时, 膜荷正电, 表现为阴离子选择性; 当pH高于11时, 膜荷负电, 表现为阳离子选择性. 在测试人工海水和河水能量转化时, 最大发电功率密度约为0.76 W m^{-2}. 能量转化效率较低, 可能是pH值变化导致, 膜表面电荷密度变化, 从而增加膜内阻, 降低了离子传输性能(图6b).

3D/3D纳米通道膜是由两个相互贯通的三维纳米通道构成[38]. Ling等人[64]制备了由一维纳米纤维堆叠形成的三维互通网络结构(图6c), 一侧带正电, 另一侧带负电, 形成带相反电荷的3D/3D非对称纳米通道. 测试表明, 海水和淡水混合时最大发电功率密度为2.66 W m^{-2}. 然而, 由于非对称复合膜的孔隙排列不匹配和不同尺寸通道之间的不恰当耦合, 交界处会出现纳米通道错配, 减少了离子传输通路, 增加了离子传输阻力, 造成渗透能捕获效率降低. Zhang等人[65]制备了凯夫拉纤维荷电水凝胶组成的3D/3D纳米通道复合膜(图6c), 水凝胶的三维网络结构有效降低了纳米通道的错配, 提高了离子的传输效率, 此复合膜用于海洋渗透能转化, 最大发电功率密度达到5.06 W m^{-2}.

2D/2D纳米通道是由两个二维层状纳米通道复合而成. 二维纳米通道一般由层状纳米片堆叠形成, 纳米片本身或者改性后表面荷正电或者荷负电. 纳米通道

的孔径和电荷可通过插入[66]、表面化学改性[67]及交联方法[68]调控. Wang等人[69]制备了二极管2D/2D $Ti_3C_2T_x$纳米通道膜 (荷负电的N-$Ti_3C_2T_x$及荷正电的P-$Ti_3C_2T_x$, 图6d), N-$Ti_3C_2T_x$和P-$Ti_3C_2T_x$的层间距分别为3.7 μm和6.5 μm, 由于结构及电荷的非对称, 膜表现出离子整流特性, 随着KCl浓度降低, 整流比升高, 表明膜具有良好的离子选择性; 应用于天然的海水和河水, 最大发电功率密度达到16 W m^{-2}. Ding等人[49]制备了MXene的仿生二极管膜(图6d), 离子整流比达到15.4, 展示良好的离子选择性. 将MXene的仿生二极管膜用于人工海水和河水, 最大发电功率密度达到8.6 W m^{-2} (图6d).

2D/1D纳米通道是由一个二维层状纳米通道和一个1D纳米通道复合而成. 2D纳米通道作为离子选择层, 1D纳米通道大的直通孔径提高离子通量, 进而提高渗透能转化效率. Lin等[70]在MXene膜上复合嵌段聚合物PS_{290000}-*b*-$P2VP_{72000}$, 嵌段聚合物自组装形成1D纳米通道膜, 进而获得2D/1D纳米通道. 通过pH调控1D纳米通道孔径和电荷密度, pH为3时, 原子力显微镜像是1D纳米通道层表面无明显介孔; 当pH增加到5.2以上, 出现明显纳米通道, 平均纳米通道孔径为60 nm. 通过调控溶液pH考察渗透能转化效率, 发现当pH为11时, 最大发电功率密度可达6.7 W m^{-2}. Kong等人[71]得到有序纳米线阵列修饰的石墨烯/AAO 2D/1D纳米通道膜. 经表征上层2D纳米通道孔径为多级孔结构, 孔径分布峰值在3 nm, 有利于离子选择性输运; 下层AAO的孔径为80 nm, 有利于离子快速传导. 在人工海水和河水条件下, 最大发电功率密度达到4.54 W m^{-2}.

1D/1D纳米通道是由两个一维纳米通道复合而成. 两者在电荷和孔径分布上呈现非对称. Zhang等人[72]采用嵌段聚合物$PEO_{12.5k}$-*hv*-$PMA(Chal)_{44.7k}$ (M-1)和$PS_{48.4k}$-*b*-$P4VP_{21.3k}$ (M-2)得到1D/1D纳米通道. M-1层厚度为400 nm, 孔径为10 nm; M-2层厚度为100 nm, 孔径为17 nm. 这种1D/1D超薄非对称膜由于其电荷及孔径非对称性, 表现出优异的离子整流特性和选择性; 人工海水和淡水的发电功率密度达到2.04 W m^{-2}. 共价有机框架(COF)也具有有序的1D纳米通道, 通道的孔径大小及电荷性质可通过调整聚合单体调控. Lai等人[73]制备了荷负电(磺酸基)的TpPa-SO_3Na共价有机框架和荷正电的TpEB共价有机框架, 将两者复合形成电荷和孔径非对称的1D/1D纳米通道膜(TpPa-SO_3Na层和TpEB层的孔径分别为1.4 nm和1.7 nm). 在高浓度KCl溶液 (1 mol L^{-1})中整流比高达7.3, 表明在高浓度盐溶液中该1D/1D纳米通道膜仍然具有较好的离子选择性, 在50倍盐差条件下发电功率密度可达到19.2 W m^{-2}, 远超商业化标准, 展现出独特的优势.

综上所述, 结构非对称纳米通道膜在海洋渗透能捕获中展示了巨大的潜力. 未来的研究可以进一步优化这些复合材料和结构, 以提高其实际应用性能和效率.

3.2　电荷非对称仿生纳米通道膜应用于渗透能捕获

构成离子通道的膜蛋白在外界刺激下会打开离子通道, 使特定的离子会流入或流出细胞, 改变细胞膜两侧的电荷分布, 产生膜电势. 类似于传统半导体二极管, 生物体内离子通道通过控制离子在通道内的传输, 实现单向离子输运, 使得离子只能沿一个方向移动. 离子通道内电荷对离子输运起着非常重要的作用, 在纳米限域空间内, 带正电荷的纳米通道优先选择阴离子通过, 阳离子不容易通过; 反之, 阳离子通过阴离子不通过, 在膜两侧形成电势差. 纳米通道内电荷分布对离子选择性及离子传输效率起着至关重要的作用, 进而影响海洋渗透能捕获[74~77]. 因此, 设计具有表面电荷的纳米通道膜是提高渗透能捕获效率的关键.

3.2.1　电荷分布非对称仿生纳米通道膜应用于渗透能捕获

在生物体中, K^+通道KcsA通过形成非对称空腔快速且选择性地通过细胞膜传输K^+离子. 这种非对称性允许离子通道在细胞膜上形成特定的电位差, 从而控制离子的流入和流出. 膜中离子的传输受电荷调控, 膜中不同荷电基团离子传输能力不同, 生命体中荷负电一般为羧基, 研究者将离子传输能力更强的磺酸基团引入到仿生膜结构中. 如Li等人[41]在AAO表面上复合PSS/MOF-199获得非对称膜, 表现出良好的离子整流特性, 整流比达到98.6, 最大发电功率密度达2.87 W m^{-2}, 功率密度偏低可能是由于离子从大尺寸的MOF晶间间隙通过, 离子选择性降低. Hou等人[40]制备了AAO/SPEEK非对称纳米通道膜, 当pH为11时, AAO层带负电, 电荷密度约为-4×10^6 C m^{-3}, SPEEK层含有磺酸基, 带负电, 电荷密度约为-2.8×10^6 C m^{-3}, AAO/SPEEK膜的电荷分布非对称, 具有离子整流特性

展示出良好的离子选择性，50倍盐差条件下最大发电功率密度达4.8 W m^{-2}. Guo等人[78]采用不同磺化度的磺化聚醚醚酮(SPEEK), 制备了电荷梯度复合膜, 发现CG-SPEEK-L15H5(SPEEK的磺化度为63.5%和75.5%)，在50倍盐差梯度下，输出功率密度达到了9.2 W m^{-2}. Qian等人[45]开发了一种新型的二维层状氧化石墨烯膜(GOMs)，该膜具有大量纺锤形纳米通道, 这些通道预先填充了带负电的聚阴离子电解质(PSS), 膜在保持高阳离子选择性的同时，实现了快速的离子传输, 在50倍盐度梯度下实现了最大输 出功率密度约4.94 W m^{-2}，比原始的GOM高出3.5倍. Zhao等[79]在30%磺化度的磺化聚砜膜(SPSf)表面涂覆掺杂含羧基MOF的磺化聚醚醚酮(85%磺化度)，构建了电荷和结构非对称的纳米通道膜. 引入荷负电的MOF后，减少了离子传输路径，显著提高了渗透能转化效率，在50倍盐差梯度下, 输出功率密度达到了7 W m^{-2} (图7c).

3.2.2 电荷性质非对称仿生纳米通道膜应用于渗透能捕获

在特定纳米通道膜器件中，由于其非对称的表面电荷极性，可实现离子传输方向的选择性调控，类似于电子元件中得二极管单向导电性，这种特性被广泛用于二极管类型的非对称离子传输、智能感知以及海洋渗透能量转换等领域. 通过表面电荷的极性差异调控离子传输，可以降低海洋渗透能转换过程中的浓差极化现象, 从而提高渗透能捕获性能. Sun等[80]通过非溶剂相分离法制备了荷负电的磺化聚醚砜后，又在磺化聚醚砜膜表面旋涂具有相同主链结构的荷正电的咪唑基聚醚砜制备了双极膜. 荷负电的磺化聚醚砜层厚度为25 μm, 孔径为20~30 nm, 荷正电的聚醚砜厚度为40 μm，孔径为50~60 nm. 复合膜两侧电性相反，展示出离子整流特性，50倍盐差条件下最大发电功率密度达到6.2 W m^{-2} (图8a). Li等[81]在阳极氧化铝表面分别

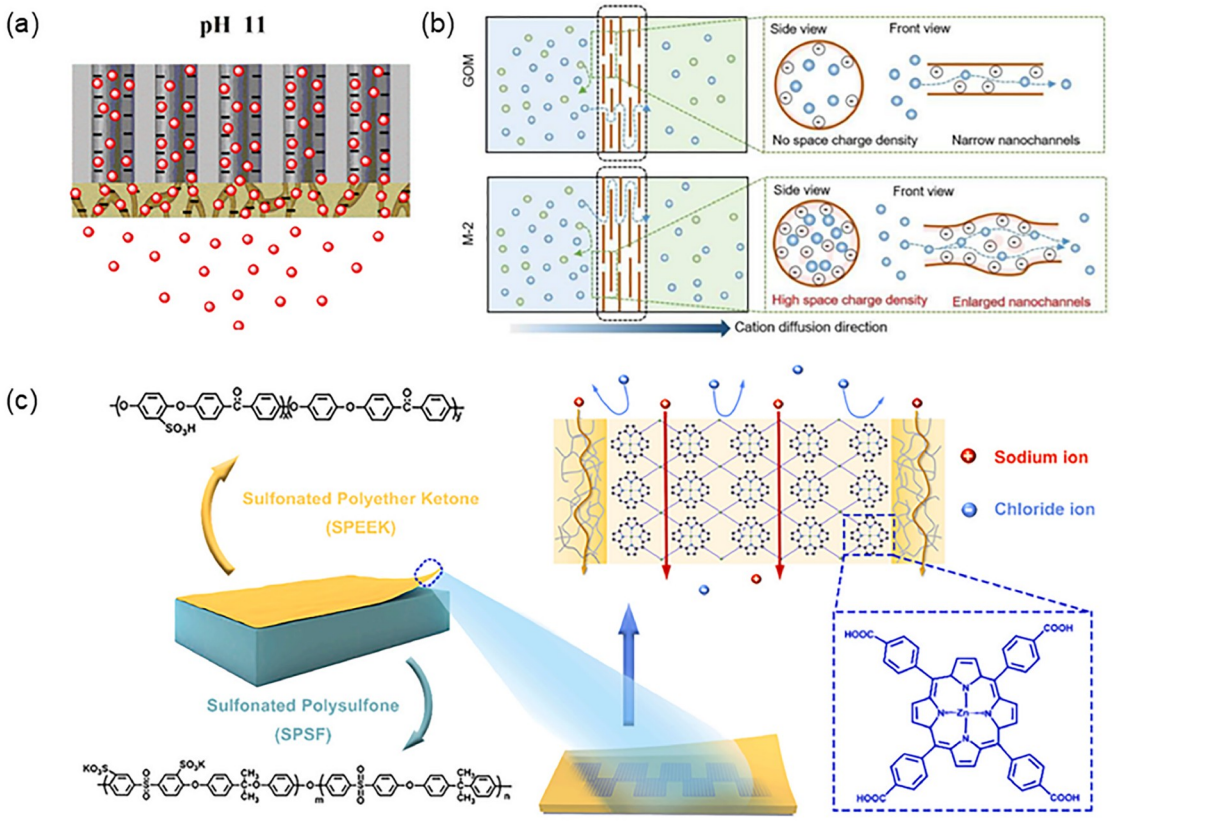


图 7 (网络版彩图) (a) SPEEK/AAO非对称膜[40]. (b) 传统氧化石墨烯膜及纺锤形纳米通道氧化石墨烯膜[45]. (c) SPEEK/SPSF/MOF复合膜. 上层SPPEK层添加了层状MOF, 下层为磺化聚砜层[79]

Figure 7 (Color online) (a) SPEEK/AAO asymmetry membrane [40]. (b) Traditional GOM membrane and the fusiform-like nanochannels GOM membrane [45]. (c) SPEEK/SPSF/MOF composite membrane. The top layer was SPEEK membrane embedded with ZnTCPP MOF and the substrate was SPSF [79].

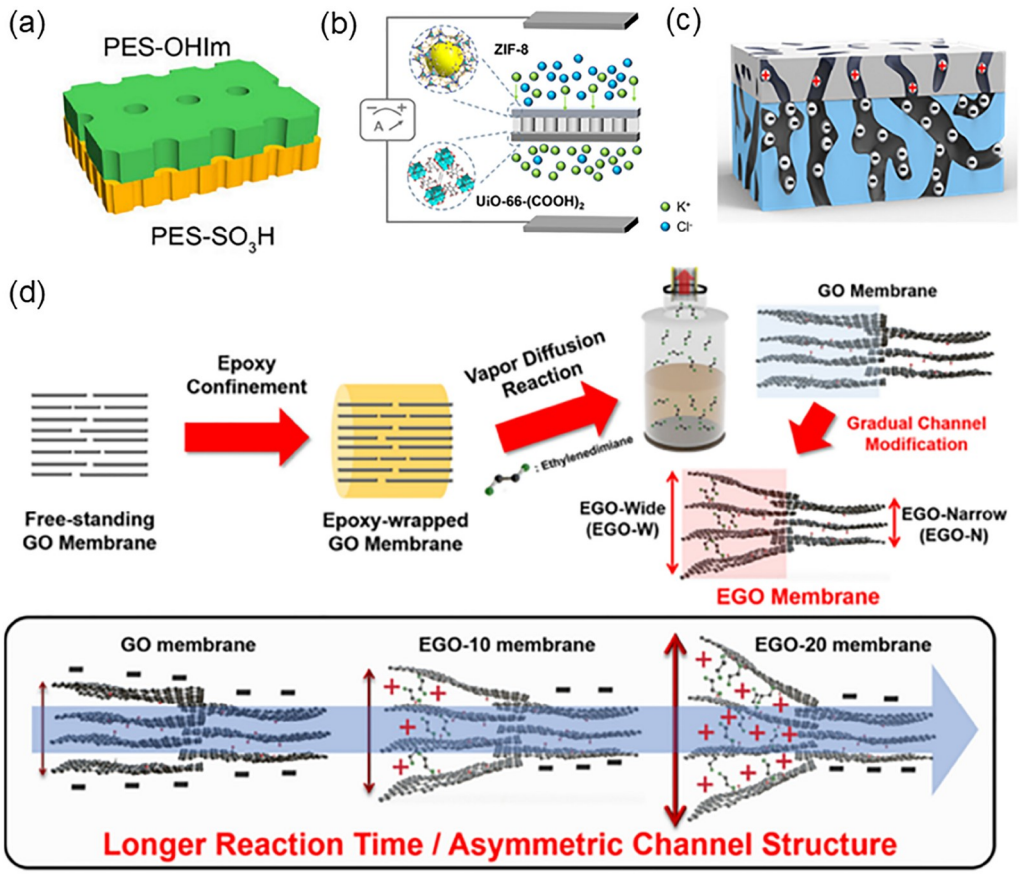


图 8　(网络版彩图) (a) 聚醚砜双极膜[80]. (b) Janus金属有机框架膜[81]. (c) 磺化聚醚酮/吡啶聚醚砜非对称膜[38]. (d) 非对称纳米通道GO膜[82]

Figure 8　(Color online) (a) Poly (ether sulfone) bipolar membrane [80]. (b) Janus metal-organic framework (J-MOF) membrane for osmotic energy conversion [81]. (c) Asymmetric membrane with negatively charged hexasulfonated poly(aryl ether ketone)s (PAEK-HS) and positively charged poly (ether sulfone)s with pyridine pendants (PES-Py) [38]. (d) Preparation of the GO membranes with asymmetric nanochannels [82].

沉积了金属–有机框架ZIF-8和UiO-66-$(COOH)_2$，获得结构和电荷性质非对称的Janus金属–有机框架(J-MOF)膜, 该膜表现出离子整流性, 在50倍盐差条件下, 最大发电功率密度达到3.44 W m^{-2}. 与单侧沉积金属–有机框架相比，渗透能转换效率显著提高(图8b). Zhu等人[38]制备了电荷极性非对称磺化聚醚酮/吡啶聚醚砜膜，50倍盐差条件下最大发电功率密度达到2.66 W m^{-2}. Cho等人[82]采用乙二胺蒸汽改性环氧树脂固化的氧化石墨烯纳米通道，未改性部分GO带负电，改性部分带正电，得到电荷极性非对称纳米通道; 且纳米通道结构非对称，改性部分通道大小随着改性时间增长而增加. 应用于RED系统，50倍盐差条件下最大发电功率密度达到5.32 W m^{-2}, 与GO膜相比能量转化效率提升40%以上(图8d). 以上结果表明非对称电荷极性及膜结构在渗透能转化中起着非常重要的作用.

3.3　浸润性非对称膜应用于渗透能捕获

在RED系统中, 由于渗透压的存在, 水从低浓度区域向高浓度区域运输; 这与离子运输的方向相反, 水的输运会导致离子随水从低浓度区域向高浓度区域移动，从而降低低离子通量和传输效率. 在RED系统中, 水输运对渗透能转换的影响常常被忽视. Hou等人[83]将磺化纳米纤维素膜(SCNF)与磺化聚砜膜(SPSf)复合构建了一系列浸润性非对称膜. SPSf40的水接触角为78.2°, SCNF的水接触角为22.9°, 复合膜两侧存在明显的浸润性梯度(图9a). 当复合膜处于正向使用, 即高浓度溶液在较疏水的磺化聚砜一侧时，渗透压驱动水由

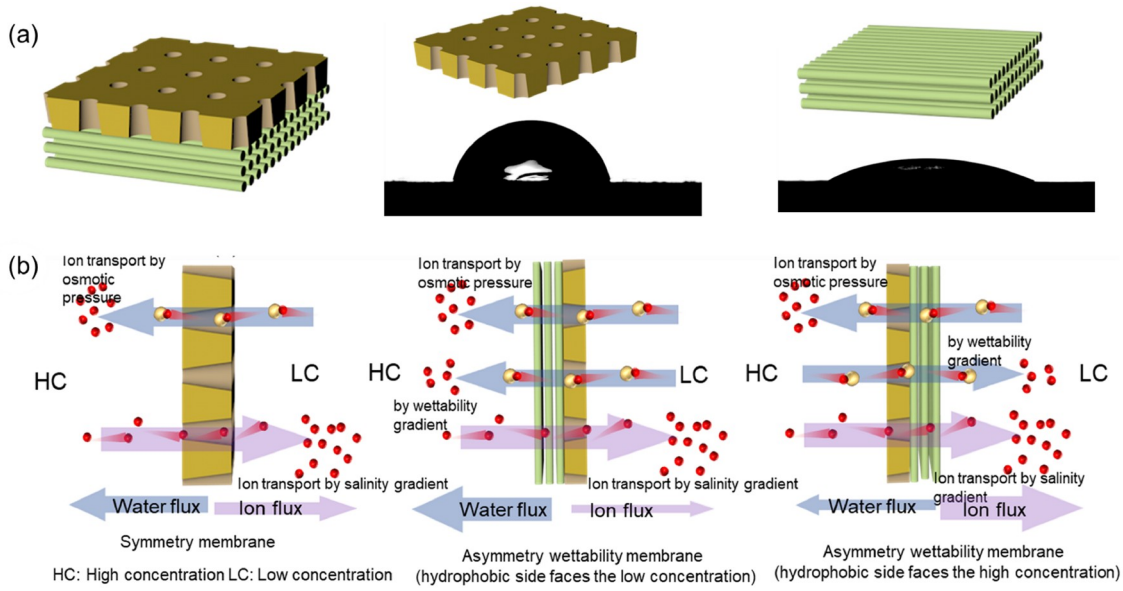


图 9 (网络版彩图) (a) 非对称膜水接触角. (b) 对称膜及非对称膜中水传输和离子传输[83]

Figure 9 (Color online) (a) The water contact angle of asymmetric membranes. (b) Performance of the water transport and the ion transport for symmetric and asymmetric membrane [83].

低浓度溶液向高浓度溶液输运, 而浸润性梯度驱动水从疏水侧(高浓度溶液)向亲水侧(低浓度溶液)输运, 从而抑制水的渗透, 降低整体水渗透通量, 减少离子随水的输运, 增加整体离子传输通量, 提升渗透能转换功率密. 当复合膜处于反向时, 渗透压与浸润性梯度驱动水传输方向一致, 促进水的渗透, 导致大量离子随水迁移回高浓度溶液, 整体离子通量降低, 渗透能转换性能降低, 输出功率密度减小(图9b). 正向使用时最大功率密度达到8.3 W m^{-2}, 而反向使用时, 最大功率密度4.5 W m^{-2}, 提高了84.4%, 显示出更优异的渗透能转换性能. 此结果表明浸润非对称复合膜在渗透能转化中起着非常重要的作用.

传统的固态离子通道系统依赖于单一的一维或二维限制性纳米通道来实现选择性和超快的对流离子传输. 由于固有的固态通道堆叠, 这些系统常常面临孔–孔极化和堵塞的问题, 限制了它们在宏观尺度上的离子传输效率. 水凝胶具有3D互通网络结构, 渗透能转换方面表现出色[84]. 然而, 水凝胶具有良好的水渗透性, 水渗透会降低其能量转化效率. Chen等[85]构建了一种软质异质层凝胶系统(HLG), 该系统整合了离子选择性水凝胶层和防水的有机凝胶层, 实现了超高的阳离子选择性和通量, 并有效地在宏观尺度上提供了高效的梯度能量转换(图10a). 具体来说, 水凝胶层具有互通3D网络, 其中高度水合的聚电解质链的热动态驱动的波动增强了阳离子选择性并减少了传输能量障碍. 这种链波动机制促进了离子簇的内部传输, 从而增强了更有效的离子选择性传输的离子浓度跳跃(图10b); 疏水有机凝胶层抑制了水渗透压. 与传统的基于刚性纳米通道的梯度能量转换系统相比, 基于这种异质凝胶的盐差能捕获在微米和厘米尺度上功率密度超越文献报道水平, 分别为192.90 W m^{-2}和1.07 W m^{-2} (在500倍人工溶液下, 图10c). 同时软质异质层凝胶表现出良好的机械性能及抗溶胀性能.

浓差极化是在RED过程中, 由于离子的迁移和电荷的分离, 导致膜附近的离子浓度显著偏离主体溶液浓度的现象, 通常发生在膜与溶液的界面处. 浓差极化会降低渗透能转化的效率, 增加离子传输阻力. 仿生纳米通道膜能够有效降低浓差极化, 目前大多研究集中在构建具有不对称表面电荷分布的异质膜上. 然而由于静电排斥, 异质膜的离子选择性受到影响, 不利于渗透能的捕获. He等人[86]构建了一种具有不对称润湿性的二维多孔层状异质纳米通道膜GO/2DMC. 2DMC具有高度有序的介孔结构, 孔径约为4纳米, 丰富垂直通道有利于离子传输. GO层含有羧基, 表现为亲水性, 水接触角为62.85°; 2DMC层为疏水层, 水接触角为133.2°, 表明获得浸润性非对称膜 (图11a). 异质膜

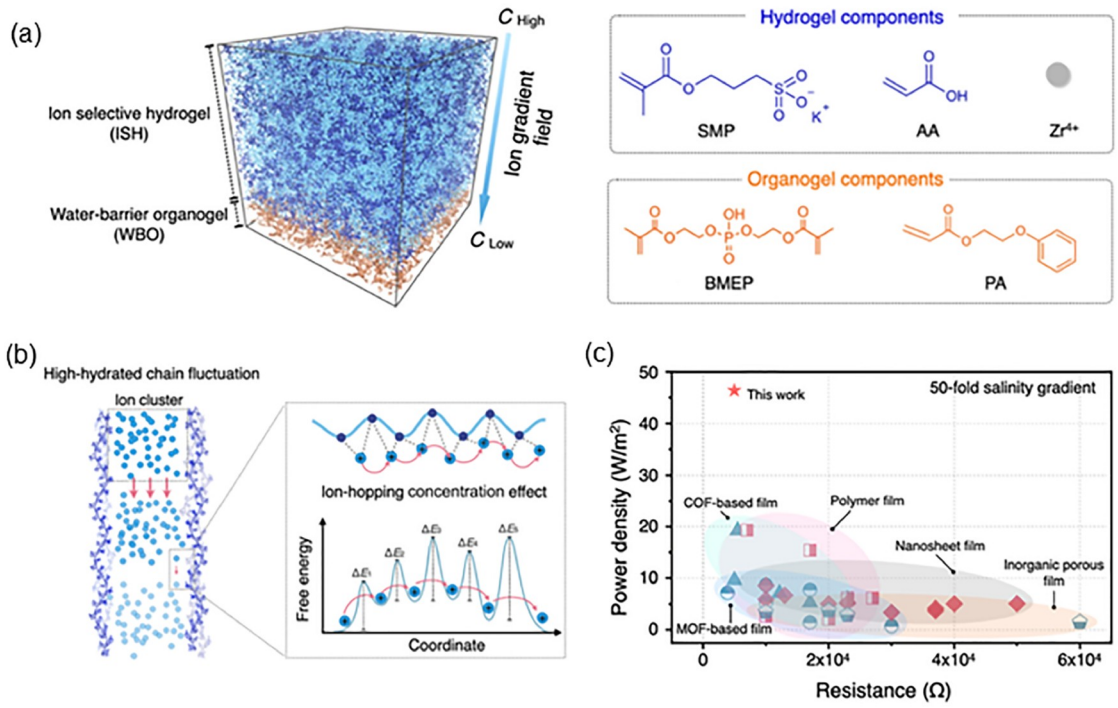


图 10　(网络版彩图) (a) 异质凝胶. (b) 水凝胶内离子传输机理. (c) 渗透能功率密度与已报道文献对比[85]

Figure 10　(Color online) (a) The water contact angle of asymmetric membranes. (b) Schematic illustration of the proposed mechanism of ion transport through hydrogel. (c) Comparison of energy conversion between HLG and the reported membranes under a 50-fold concentration gradient [85].

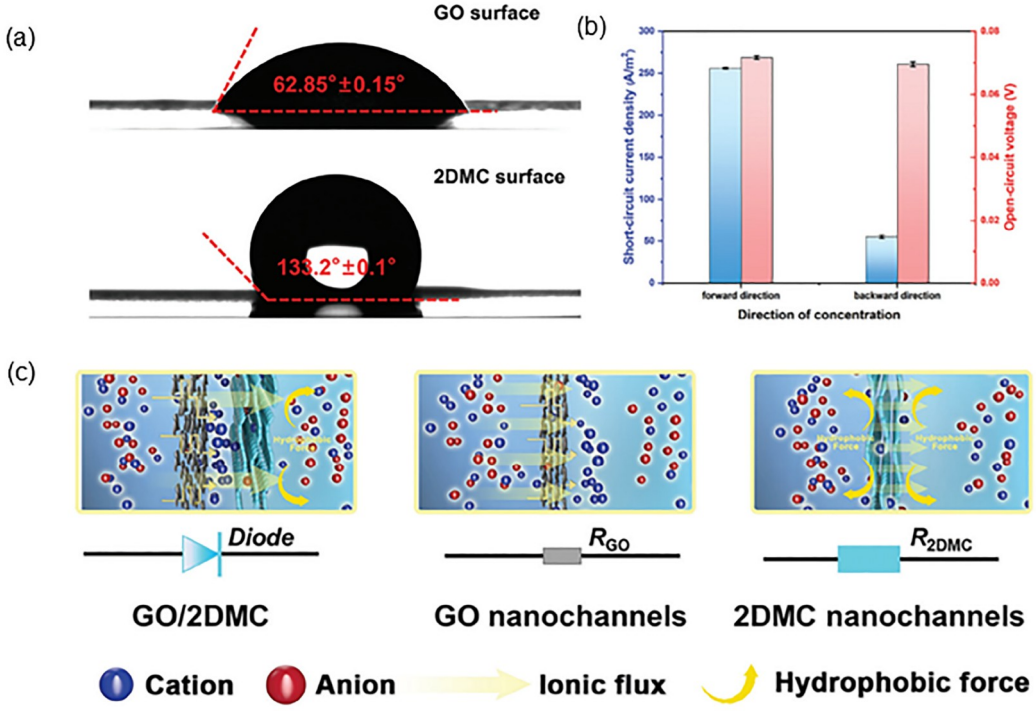


图 11　(网络版彩图) (a) GO/2DMC膜两层水接触角. (b) 非对称浸润性GO/2DMC膜可控离子传输. (c) 离子传输机理示意图[86]

Figure 11　(Color online) (a) Water contact angles on both sides of the GO/2DMC heterogeneous membrane. (b) Controllable ion transport of GO/2DMC induced by the asymmetric wettability. (c) Schematic illustration of the proposed mechanism of ion transport [86].

表现出二极管样的离子传输行为, 具有4.5的整流比. 在人工河水–海水系统中, 异质膜实现了6.41 W m^{-2}的高功率密度, 比均匀的GO膜和2DMC膜分别提高了102.8%和137.85%. 离子从异质膜GO层到2DMC层传输的短路电流密度要远远高于从异质膜反向传输(图11b), 这是由于2DMC强疏水性, 离子不易从2DMC层传输至GO层, 同时能够阻止反向电流的产生, 不对称浸润性存在有效抑制了浓差极化. 综上所述, 异质膜GO/2DMC通过其独特的结构和特性, 在离子传输效率、抑制反向电流、防止浓度极化以及保持离子选择性等方面, 均展现出比均质膜更优秀的性能.

4 总结与展望

受电鳗启发, 仿生纳米通道克服了传统离子交换膜离子选择性差和膜内阻高的不足, 赋予其高离子选择性及高离子传输性能, 为开发新型的人工仿生纳米通道膜提供了新方法. 然而, 仿生纳米通道膜的制备及应用仍然面临多方面挑战, 主要包括:

(1) 规模化制备: 由于仿生纳米通道膜具有非对称结构, 探索简单、无缺陷且易于工业化生产的膜制备方法仍是一种重要课题.

(2) 孔结构错配: 部分孔复合后存在错配现象, 严重影响离子传输效率. 未来的研究应重点探索有效降低复合膜孔错配方法.

(3) 传输机理复杂性: 离子在仿生纳米通道中的传输行为和传输机理较为复杂, 受化学组成、孔径、结构及电荷分布等因素的影响, 需要进一步深入研究.

(4) 仿生纳米通道膜稳定性: 目前仿生纳米通道膜稳定性测试大多在实验室环境中模拟人工海水和河水. 真实环境的海水和河水成分比较复杂, 包括微生物及胶体等污染物, 这些污染物存在会堵塞膜孔, 降低能量转化效率, 进而影响其长期稳定性. 抗污染仿生纳米通道膜的构建是未来需要深入研究的方向.

仿生纳米孔因其独特的选择性和灵敏度, 可用于高灵敏度地检测DNA、RNA、蛋白质、离子和其他生物分子, 适用于疾病诊断、环境监测和食品安全等领域. 同时通过模拟生物离子通道的选择性机制, 仿生纳米孔可以实现对不同离子和分子的高效分离, 应用于海水淡化、废水处理和稀有金属回收等分离工艺.

总之, 仿生纳米通道是近年来的研究热点, 其高离子选择性和高效离子传输性能在渗透能转化、储能、传感器技术、分离及人工可穿戴设备领域具有广泛的应用前景. 未来的研究应重点解决当前面临的挑战, 以推动这一领域的发展和应用.

参考文献

1 La Mantia F, Pasta M, Deshazer HD, Logan BE, Cui Y. *Nano Lett*, 2011, 11: 1810–1813
2 Feng J, Graf M, Liu K, Ovchinnikov D, Dumcenco D, Heiranian M, Nandigana V, Aluru NR, Kis A, Radenovic A. *Nature*, 2016, 536: 197–200
3 Yip NY, Brogioli D, Hamelers HVM, Nijmeijer K. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 12072–12094
4 Alvarez-Silva OA, Osorio AF, Winter C. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 60: 1387–1395
5 Wang H, Su L, Yagmurcukardes M, Chen J, Jiang Y, Li Z, Quan A, Peeters FM, Wang C, Geim AK, Hu S. *Nano Lett*, 2020, 20: 8634–8639
6 Ramon GZ, Feinberg BJ, Hoek EMV. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4423–4434
7 Dlugolecki P, Nymeijer K, Metz S, Wessling M. *J Membrane Sci*, 2008, 319: 214–222
8 Tedesco M, Brauns E, Cipollina A, Micale G, Modica P, Russo G, Helsen J. *J Membrane Sci*, 2015, 492: 9–20
9 Mei Y, Tang CY. *Desalination*, 2018, 425: 156–174
10 Jiao Y, Song L, Zhao C, An Y, Lu W, He B, Yang C. *Desalination*, 2022, 525: 115485
11 Logan BE, Elimelech M. *Nature*, 2012, 488: 313–319
12 Gao M, Zheng MJ, EL-Mahdy AFM, Chang CW, Su YC, Hung WH, Kuo SW, Yeh LH. *Nano Energy*, 2023, 105: 108007
13 Tong X, Liu S, Crittenden J, Chen Y. *ACS Nano*, 2021, 15: 5838–5860
14 Moreno J, Slouwerhof E, Vermaas DA, Saakes M, Nijmeijer K. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 11386–11393
15 Jia Z, Wang B, Song S, Fan Y. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 31: 91–100
16 Yip NY, Vermaas DA, Nijmeijer K, Elimelech M. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 4925–4936
17 Hong JG, Zhang B, Glabman S, Uzal N, Dou X, Zhang H, Wei X, Chen Y. *J Membrane Sci*, 2015, 486: 71–88

18 Geise GM, Hickner MA, Logan BE. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 10294–10301
19 Liu X, He M, Calvani D, Qi HY, Gupta KBSS, de Groot HJM, Sevink GJA, Buda F, Kaiser U, Schneider GF. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 307–312
20 Zhang Q, Zhai J. *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 459–476 (in Chinese) [张倩, 翟锦. 中国科学: 化学, 2018, 48: 459–476]
21 Xu J, Lavan DA. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 666–670
22 Catania KC. *Nat Commun*, 2015, 6: 8638
23 Xiao K, Jiang L, Antonietti M. *Joule*, 2019, 3: 2364–2380
24 Schroeder TBH, Guha A, Lamoureux A, VanRenterghem G, Sept D, Shtein M, Yang J, Mayer M. *Nature*, 2017, 552: 214–218
25 Hao J, Wu R, Zhou J, Zhou Y, Jiang L. *Nano Today*, 2022, 46: 101593
26 Zou Y, Tan P, Shi B, Ouyang H, Jiang D, Liu Z, Li H, Yu M, Wang C, Qu X, Zhao L, Fan Y, Wang ZL, Li Z. *Nat Commun*, 2019, 10: 2695
27 Zhou Y, Jiang L. *Joule*, 2020, 4: 2244–2248
28 Kuang Z, Zhang D, Shen Y, Long R, Liu Z, Liu W. *J Power Sources*, 2019, 418: 33–41
29 Zhang Z, Wen L, Jiang L. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 622–639
30 Guo W, Tian Y, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2834–2846
31 Xin W, Fu J, Qian Y, Fu L, Kong XY, Ben T, Jiang L, Wen L. *Nat Commun*, 2022, 13: 1701
32 Xu R, Kang Y, Zhang W, Pan B, Zhang X. *Nat Commun*, 2023, 14: 4907
33 Wu S, Park SR, Ling XS. *Nano Lett*, 2006, 6: 2571–2576
34 Li J, Stein D, McMullan C, Branton D, Aziz MJ, Golovchenko JA. *Nature*, 2001, 412: 166–169
35 Storm AJ, Chen JH, Ling XS, Zandbergen HW, Dekker C. *Nat Mater*, 2003, 2: 537–540
36 Siwy ZS. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 735–746
37 Zhang H, Hou X, Zeng L, Yang F, Li L, Yan D, Tian Y, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16102–16110
38 Zhu X, Hao J, Bao B, Zhou Y, Zhang H, Pang J, Jiang Z, Jiang L. *Sci Adv*, 2018, 4: eaau1665
39 Gao J, Guo W, Feng D, Wang H, Zhao D, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12265–12272
40 Hou S, Zhang Q, Zhang Z, Kong X, Lu B, Wen L, Jiang L. *Nano Energy*, 2021, 79: 105509
41 Li R, Jiang J, Liu Q, Xie Z, Zhai J. *Nano Energy*, 2018, 53: 643–649
42 Zhao Y, Wang J, Kong XY, Xin W, Zhou T, Qian Y, Yang L, Pang J, Jiang L, Wen L. *Natl Sci Rev*, 2020, 7: 1349–1359
43 Macha M, Marion S, Nandigana VVR, Radenovic A. *Nat Rev Mater*, 2019, 4: 588–605
44 Cao L, Wu H, Fan C, Zhang Z, Shi B, Yang P, Qiu M, Khan NA, Jiang Z. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 14576–14581
45 Qian Y, Liu D, Yang G, Chen J, Ma Y, Wang L, Wang X, Lei W. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202200933
46 Wang Q, Wu Y, Zhu C, Hu Y, Fu L, Qian Y, Zhang ZH, Li T, Li X, Kong XY, Jiang L, Zhang Z, Wen L. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202302938
47 Kuehl VA, Yin J, Duong PHH, Mastorovich B, Newell B, Li-Oakey KD, Parkinson BA, Hoberg JO. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 18200–18207
48 Wang L, Feng Y, Zhou Y, Zhang Y, Yang X, Hu J, Wu L, Lei X, Chen Y, Lv G, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2314165
49 Ding L, Zheng M, Xiao D, Zhao Z, Xue J, Zhang S, Caro J, Wang H. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202206152
50 Huang Z, Fang M, Tu B, Yang J, Yan Z, Alemayehu HG, Tang Z, Li L. *ACS Nano*, 2022, 16: 17149–17156
51 Bocquet L. *Nat Mater*, 2020, 19: 254–256
52 Qin H, Wu H, Zeng SM, Yi F, Qin SY, Sun Y, Ding L, Wang H. *Adv Membranes*, 2022, 2: 100046
53 Ai X, Li YH, Li YW, Gao T, Zhou KG. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 2832–2844
54 Yang J, Tu B, Zhang G, Liu P, Hu K, Wang J, Yan Z, Huang Z, Fang M, Hou J, Fang Q, Qiu X, Li L, Tang Z. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17: 622–628
55 Zhang Z, Bhauriyal P, Sahabudeen H, Wang Z, Liu X, Hambsch M, Mannsfeld SCB, Dong R, Heine T, Feng X. *Nat Commun*, 2022, 13: 3935
56 Chen S, Zhu C, Xian W, Liu X, Liu XL, Zhang Q, Ma S, Sun Q. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 9415–9422
57 Okada K, Nakanishi M, Ikigaki K, Tokudome Y, Falcaro P, Doonan CJ, Takahashi M. *Chem Sci*, 2020, 11: 8005–8012
58 Yu L, Wang M, Li X, Hou X. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 107785
59 Hou S, Ji W, Chen J, Teng Y, Wen L, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 9925–9930
60 Zhou S, Xie L, Li X, Huang Y, Zhang L, Liang Q, Yan M, Zeng J, Qiu B, Liu T, Tang J, Wen L, Jiang L, Kong B. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60:

26167–26176
61 Xie L, Zhou S, Liu J, Qiu B, Liu T, Liang Q, Zheng X, Li B, Zeng J, Yan M, He Y, Zhang X, Zeng H, Ma D, Chen P, Liang K, Jiang L, Wang Y, Zhao D, Kong B. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 6922–6932
62 Xin W, Zhang Z, Huang X, Hu Y, Zhou T, Zhu C, Kong XY, Jiang L, Wen L. *Nat Commun*, 2019, 10: 3876
63 Zhu X, Zhou Y, Hao J, Bao B, Bian X, Jiang X, Pang J, Zhang H, Jiang Z, Jiang L. *ACS Nano*, 2017, 11: 10816–10824
64 Ling H, Xin W, Qian Y, He X, Yang L, Chen W, Wu Y, Du H, Liu Y, Kong XY, Jiang L, Wen L. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202212120
65 Zhang Z, He L, Zhu C, Qian Y, Wen L, Jiang L. *Nat Commun*, 2020, 11: 875
66 Mi B. *Science*, 2014, 343: 740–742
67 Wang J, Zhang Z, Zhu J, Tian M, Zheng S, Wang F, Wang X, Wang L. *Nat Commun*, 2020, 11: 3540
68 Hung WS, Tsou CH, De Guzman M, An QF, Liu YL, Zhang YM, Hu CC, Lee KR, Lai JY. *Chem Mater*, 2014, 26: 2983–2990
69 Wang J, Wang L, Shao N, He M, Shang P, Cui Z, Liu S, Jiang N, Wang X, Wang L. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139531
70 Lin X, Liu P, Xin W, Teng Y, Chen J, Wu Y, Zhao Y, Kong XY, Jiang L, Wen L. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2105013
71 Xie L, Zhou S, Li X, Zhang X, Zeng H, He Y, Zeng J, Liang K, Jiang L, Kong B. *Small*, 2022, 19: 2206878
72 Zhang Z, Sui X, Li P, Xie G, Kong XY, Xiao K, Gao L, Wen L, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8905–8914
73 Cao L, Chen IC, Liu X, Li Z, Zhou Z, Lai Z. *ACS Nano*, 2022, 16: 18910–18920
74 Pintossi D, Chen CL, Saakes M, Nijmeijer K, Borneman Z. *npj Clean Water*, 2020, 3: 29
75 Zhang M, Guan K, Ji Y, Liu G, Jin W, Xu N. *Nat Commun*, 2019, 10: 1253
76 Xian W, Zuo X, Zhu C, Guo Q, Meng QW, Zhu X, Wang S, Ma S, Sun Q. *Nat Commun*, 2022, 13: 3386
77 Hao J, Bao B, Zhou J, Cui Y, Chen X, Zhou J, Zhou Y, Jiang L. *Adv Mater*, 2022, 34: e2203109
78 Guo Y, Sun X, Ding S, Lu J, Wang H, Zhu Y, Jiang L. *ACS Nano*, 2024, 18: 7161–7169
79 Zhao X, Lu C, Yang L, Chen W, Xin W, Kong XY, Fu Q, Wen L, Qiao G, Jiang L. *Nano Energy*, 2021, 81: 105657
80 Sun Y, Dong T, Lu C, Xin W, Yang L, Liu P, Qian Y, Zhao Y, Kong XY, Wen L, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17423–17428
81 Li ZQ, Zhu GL, Mo RJ, Wu MY, Ding XL, Huang LQ, Wu ZQ, Xia XH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 23922–23930
82 Bang KR, Kwon C, Lee H, Kim S, Cho ES. *ACS Nano*, 2023, 17: 10000–10009
83 Hou S, Zhao J, Zhang Z, Hu Y, Fu L, Qian Y, Chen W, Zhou S, Kong X, Wen L. *Sci China Mater*, 2024, 67: 2567–2574
84 Chen W, Wang Q, Chen J, Zhang Q, Zhao X, Qian Y, Zhu C, Yang L, Zhao Y, Kong XY, Lu B, Jiang L, Wen L. *Nano Lett*, 2020, 20: 5705–5713
85 Chen W, Zhou K, Wu Z, Yang L, Xie Y, Meng X, Zhao Z, Wen L. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 13191–13200
86 He Y, Huang Z, Xie L, Zhang X, Hu X, Liang K, Jiang L, Zhou S, Kong B. *Small*, 2023, 20: 2306910

Biomimetic nanochannel membranes for osmotic energy conversion

Fangyuan Liu[1], Xixue Huo[1], Junxi Wang[1], Shuhua Hou[1*], Liping Wen[2,3*]

[1] *Department of Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121013, China*
[2] *CAS Key Laboratory of Bio-inspired Materials and Interfacial Science, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*
[3] *School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
**Corresponding authors (email: houshu@buaa.edu.cn; wen@mail.ipc.ac.cn)*

Abstract: Osmotic energy, as a renewable energy source derived from salinity gradients, has attracted considerable attention due to its carbon-neutral and environmentally friendly characteristics. Reverse electrodialysis (RED) is an effective method for the conversion of osmotic energy, with membranes playing a crucial role in this process, determining the efficiency of osmotic energy capture. In recent years, significant progress has been made in the study of biomimetic nanochannel membranes, which mimic the structure and function of ion channels in living organisms, demonstrating excellent ionic selectivity and conductivity. This paper systematically reviews the preparation techniques of biomimetic nanoscale ion channel membranes and their current applications and prospects in the conversion of osmotic energy. Additionally, the paper summarizes the main challenges faced by biomimetic nanochannel membranes in practical applications and looks forward to their future development directions.

Keywords: osmotic energy, biomimetic nanochannel, ionic selectivity, ion transport

doi: 10.1360/SSC-2024-0186