

# 单宁酸辅助剥离的 $\text{MoS}_2$ /BNC 复合膜 渗透能转换性能研究

王旭颖, 杨 靖, 王钊毅, 张庆萧, 范议议, 孟秀霞\*

(山东理工大学 化学化工学院, 淄博 255049)

**摘要:** 利用一步水热法制备了二硫化钼/细菌纤维素纳米纤维( $\text{MoS}_2$ /BNC)复合材料,通过单宁酸(TA)辅助剥离成功制备了大横向尺寸的 TA- $\text{MoS}_2$ /BNC 纳米片;采用真空辅助过滤的方法制备了聚醚砜(PES)支撑的 TA- $\text{MoS}_2$ /BNC 复合膜,其抗拉强度、破坏应力、屈服应力随着 TA 含量的增加而增加,当 TA 质量浓度为 200 mg/mL 时,其值分别为 10.04、2.38 和 7.78 MPa,显示了较好的组装性能.有效测试面积为 7.07 mm<sup>2</sup> (约为传统膜测试面积  $3.4 \times 10^4 \mu\text{m}^2$  的 207 倍)的 TA- $\text{MoS}_2$ /BNC 复合膜表现出了较高的  $\text{Na}^+$  选择性.盐差浓度为 50 倍时,输出功率密度为 8.79 W/m<sup>2</sup>,盐差浓度为 100 倍时,输出功率密度达到最高 14.18 W/m<sup>2</sup>,远高于文献报道.这些将为渗透能在较大面积下的高效转换提供有力支撑.

**关键词:** 渗透能转换; 二硫化钼; 复合膜; 单宁酸; 细菌纤维素.

**中图分类号:** TQ136.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0047-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.006

全球经济快速发展,全球变暖带来的环境问题成为世界各国面临的严峻挑战.我国目前主要以传统化石燃料为能源,为如期实现“碳达峰、碳中和”目标开发可持续、低碳排放的新能源成为亟待解决的问题.海洋中储存着大量的潮汐能、温差能、波浪能和渗透能等多种形式的能,又称为“蓝色能源”<sup>[1]</sup>.其中渗透能因无污染、能量高、环境变化影响小、产量可预测等优点引起研究人员广泛的关注<sup>[2]</sup>,是化石燃料一种很有前景的替代品.渗透能每立方米可提取能量相当于 280 m 高度差中的自由能<sup>[3]</sup>,全球渗透能转换发电潜力相当于欧盟总发电量的一半且发电过程中没有碳排放,不产生

噪音及污染物.目前急需开发高效、可靠的渗透能收集技术.Post 等<sup>[4]</sup>通过理论计算证实 RED 技术可以收集超过 80% 海水河混合产生的能量.其输出功率可以通过控制水流量来调节,不受环境条件的影响<sup>[5]</sup>.传统 RED 技术中常使用聚合物制成的易获得、大面积的高离子选择性的膜,但其子传输过程中的空间位阻和高电阻以及膜界面的电荷极化削弱膜离子传输能力<sup>[6]</sup>,最高功率密度仍难以达到 5.2 W/m<sup>2</sup> 的商用标准,仍需进一步研究实现渗透能发电技术的商业应用.

近年来离子交换膜制备方法改进以及新材料膜出现推动渗透能发电技术的发展.Siria 等<sup>[7]</sup>首次将

收稿日期: 2024-04-25; 修改稿收到日期: 2024-05-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978157); 山东省自然科学基金项目(ZR2022QB147, ZR2023MB093)

第一作者简介: 王旭颖(1998-),女,山东淄博人,硕士生,从事二维膜材料渗透能转换发电研究.\* 通讯作者, E-mail: mengxiux@sdu.edu.cn

引用本文: 王旭颖,杨 靖,王钊毅,等.单宁酸辅助剥离的  $\text{MoS}_2$ /BNC 复合膜渗透能转换性能研究[J].膜科学与技术, 2024,44(5):47-56.

Citation: Wang X Y, Yang J, Wang Z Y, et al. Composite membrane consisting of molybdenum disulfide/bacterial cellulose nanofibres for osmotic energy conversion using tannic acid-assisted etching[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024,44(5):47-56.

氮化硼纳米管用于渗透能转换发电,单个氮化硼纳米管收获  $4 \text{ kW/m}^2$  的高渗透能转换功率密度. 开启二维(2D)纳米离子交换膜在渗透能转换发电领域的研究,石墨烯(GO)<sup>[8-10]</sup>、过渡金属碳化物(MXene)<sup>[11-14]</sup>、框架材料(COF, MOF, HOF等)<sup>[15-17]</sup>、蛭石<sup>[18]</sup>、氮化硼(BN)<sup>[19-21]</sup>、过渡金属硫化物(TMDs)<sup>[22-24]</sup>等2D材料相继被研究. 2D纳米片具有易功能化的表面、独特的纳米级孔道以及可扩展性的优点. 因此,2D材料构成的离子选择性膜具有良好的离子选择性的同时可以降低离子传输阻力,实现高效的离子选择性传输<sup>[25-26]</sup>.

MoS<sub>2</sub>作为一种典型的层状过渡金属二硫化物,每个单层通过 Mo-S 强共价键连接,呈现出 S-Mo-S 的“三明治”结构,层间由弱范德华力连接<sup>[27]</sup>. 与 MXene、GO 等二维材料相比,二硫化钼纳米片表面没有其他官能团,在溶剂存在下不容易膨胀和折叠<sup>[28-29]</sup>,使得 MoS<sub>2</sub> 在水溶液中具有更好的稳定性和防污性. 然而传统 MoS<sub>2</sub> 基膜材料存在离子选择性低的问题,使得膜材料渗透能转换发电效率不高. Zhu 等<sup>[24]</sup>将二维金属相 MoS<sub>2</sub> 与纤维素纳米纤维(CNF)复合制备稳定的复合膜用于渗透发电,复合膜较高的表面电荷密度提高阳离子与表面的亲和力,有效促进离子的跨膜扩散,实验和模拟结果均表明在天然海水和河水浓度梯度下,功率密度输出约  $6.7 \text{ W/m}^2$ . 但有效测试面积较小难以实现实际应用,仍需探索 MoS<sub>2</sub> 更稳健的宏观尺度二维纳米流体膜.

本工作采用温和的一步水热法较为简便的制备了通过 S-H 键紧密结合的 MoS<sub>2</sub> 与细菌纤维素纳米纤维复合材料(MoS<sub>2</sub>/BNC). BNC 插入 MoS<sub>2</sub> 纳米片层间,在对 MoS<sub>2</sub> 层间距调控的同时提供空间电荷,有效增强离子的选择性传输. 多酚类化合物单宁酸(TA)通过多种非共价相互作用吸附在 MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片表面,作为纳米片的稳定剂在辅助 MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片剥离的同时,提高复合材料的亲水性,成功制备了大横向尺寸的 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片. 基于真空辅助过滤法制备了 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜,并用于渗透能转换发电研究,以期提升渗透能转换效率.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

三氧化钼(MoO<sub>3</sub>),天津市科密欧化学试剂有

限公司;硫代乙酰胺(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS),上海麦克林生化科技股份有限公司;尿素[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]、氯化钠(NaCl),国药集团化学试剂有限公司;细菌纳米纤维素分散液(BNC),桂林奇宏科技有限公司;单宁酸(C<sub>76</sub>H<sub>52</sub>O<sub>46</sub>)、乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚醚砜(PES)微孔滤膜(孔径  $0.22 \mu\text{m}$ ),宁波市德滤新材料科技有限公司;去离子水(H<sub>2</sub>O),实验室自制.

### 1.2 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片制备

采用一锅法通过一步水热制备 MoS<sub>2</sub>/BNC 复合材料.  $0.6 \text{ g MoO}_3$ 、 $0.7 \text{ g}$  硫代乙酰胺和  $5 \text{ g}$  尿素溶解于  $50 \text{ mL}$  水中. 向混合溶液中加入 BNC,充分搅拌后置于水热反应釜中  $200^\circ\text{C}$  反应  $20 \text{ h}$ . 待反应完成后,将所得产物用无水乙醇和去离子水通过离心的方法洗涤至  $\text{pH}=7$ ,制备大块体 MoS<sub>2</sub>/BNC 复合材料. 在室温条件下将 MoS<sub>2</sub>/BNC 分散于一定浓度 TA 溶液(如质量浓度  $2.5, 50, 100, 200 \text{ mg/mL}$  等)中在超声条件下辅助其剥离,获得少层或单层 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片. 通过离心的方法去除未成功剥离的大块体材料,获得稳定的含有  $1 \text{ mg/mL}$  的 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片胶体溶液,以备后续制备成膜. 不添加 BNC 的情况下以相同方法制备 MoS<sub>2</sub> 材料.

### 1.3 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜的制备

PES 微孔滤膜(直径  $50 \text{ mm}$ , 厚度  $0.1 \text{ mm}$ )作为支撑体,通过真空抽滤法制备 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜. 取不同体积( $50, 60, 70, 80, 90$  和  $100 \text{ mL}$ )  $0.05 \text{ mg/L}$  的稳定 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 胶体溶液通过真空辅助过滤的方法组装于 PES 基底上,以控制膜厚度. 所制备的 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜  $40^\circ\text{C}$  真空干燥  $5 \text{ h}$ ,将膜材料裁剪至合适大小以备后续测试.

### 1.4 材料表征

通过场发射高分辨透射电子显微镜(TEM, Tecnail G2F 20, 美国 FEI 公司)对纳米片形貌进行表征;通过场发射环境扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250, 美国 FEI 公司)对复合膜表面和断面形貌进行表征;通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, 美国赛默飞世尔科技公司)对复合材料成分进行表征分析;通过显微拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR Evolution, 上海巨纳科技有限公司)对材料结构进行分析;通过电子万能试验机(WDW-500N, 济南中路昌试验机有限公司)对复合膜机械性能进行分析;通过 X 射线衍射仪(XRD,

Bruker AXS D8, 布鲁克(北京)科技有限公司)对复合膜层间距进行表征分析.

1.5 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜渗透能转换性能测试

将实验所制备的复合膜封装于有孔的硅胶垫片中,实验有效测试面积为 7.07 mm<sup>2</sup>. 置于 H 型电化学电池中,使用系列浓度 KCl 溶液通过电流-电压 (*I-V*) 测试复合膜的离子传输特性. 两侧电化学电池分别放置人工河水 (0.01 mol/L NaCl) 和人工海水 (0.5 mol/L NaCl) 溶液. 使用 Ag/AgCl 电极通过上海辰华 CHI 660e 电化学工作站收集 *I-V* 曲线,测试复合膜的离子传输特性以及渗透能转换发电所产生的功率密度. 根据 *I-V* 曲线可获得开路电压 (*V*<sub>oc</sub>) 和短路电流 (*I*<sub>sc</sub>)<sup>[30-31]</sup>. 测量得到的 *V*<sub>oc</sub> 由扩散电位 (*V*<sub>os</sub>) 和氧化还原电位 (*E*<sub>redox</sub>) 组成,见式(1). *V*<sub>os</sub> 是由盐度梯度引起离子扩散产生的, *E*<sub>redox</sub> 是由电极和电解质溶液界面之间的不等压降引起的<sup>[32-34]</sup>. 通过扣除电极氧化还原电位的贡献,可以进一步修正渗透电流 (*I*<sub>os</sub>) 和扩散电位 (*V*<sub>os</sub>). 渗透能转换发电所产生的功率密度可由式(2)计算.

$$V_{oc}=V_{os}+E_{redox}$$

(1)

$$P=V_{os}I_{os}/(4S)$$

(2)

式中:*P* 为功率密度, *S* 为有效测试膜面积.

2 结果与讨论

2.1 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 材料结构

通过水热法合成的 MoS<sub>2</sub> 晶体结构如图 1(a) 所示. 14.0°, 32.6° 和 57.3° 处特征衍射峰与 MoS<sub>2</sub> (002)、(100) 和 (110) 晶面的典型衍射峰 (JCPDS card, 73-1508) 匹配良好<sup>[35-36]</sup>. 图 1(b) 为 MoS<sub>2</sub> 的拉曼光谱, 148、224 和 322 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰分别对应于金属相 1T-MoS<sub>2</sub> 的 *J*<sub>1</sub>、*J*<sub>2</sub> 和 *J*<sub>3</sub>, 此外, 在 402 和 379 cm<sup>-1</sup> 处也检测到半导体相 2H MoS<sub>2</sub> 的 *A*<sub>1g</sub>、*E*<sub>2g</sub><sup>1</sup> 振动模式<sup>[37-39]</sup>. 图 1(c) 高分辨率 Mo 3d 光谱显示, 232 和 229 eV 结合能处的特征峰分别属于 1T MoS<sub>2</sub> 中的 Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>3/2</sub> 和 Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>5/2</sub>. 同时还观察到结合能 223 和 230 eV 处的半导体相 Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>3/2</sub> 和 Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>5/2</sub> 特征峰. 226.3 eV 结合能处的峰归属于 S 的 2s. 同样, 高分辨率 S 2p 光谱 [图 1(d)] 显

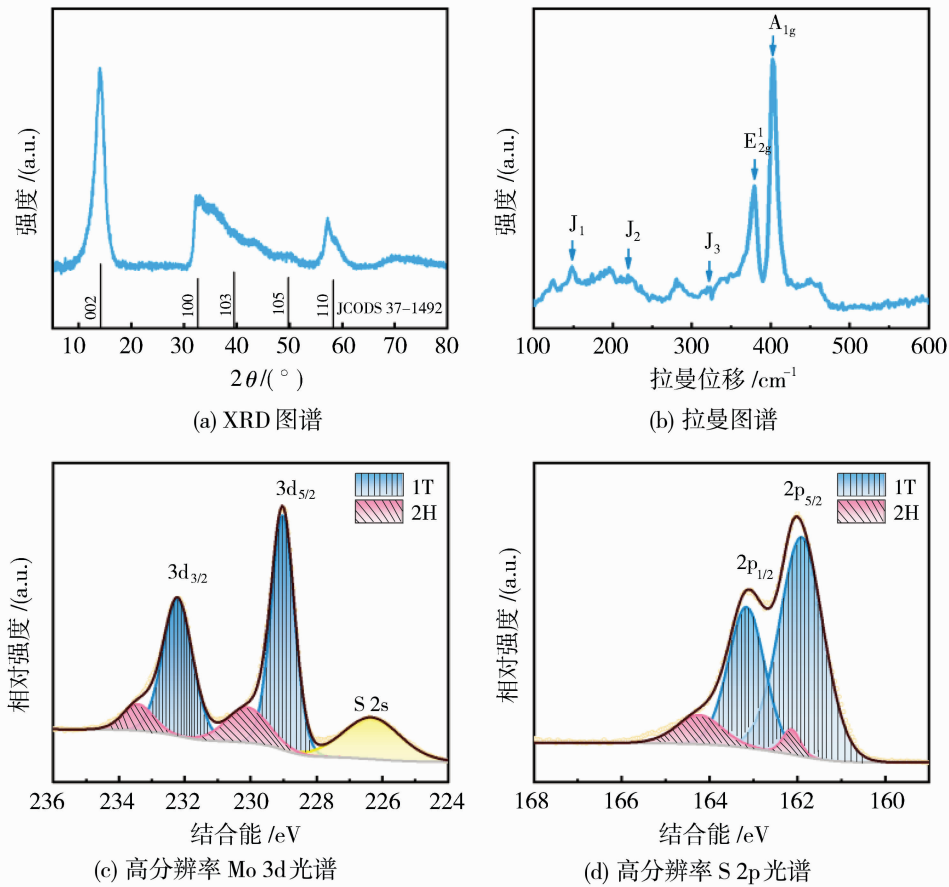


图 1 MoS<sub>2</sub> 材料表征

Fig. 1 Characterization of MoS<sub>2</sub> material

示出 1T-MoS<sub>2</sub> 在结合能 163.1 和 161.9 eV 处的 S 2p<sub>5/2</sub> 和 S 2p<sub>3/2</sub> 特征峰,以及 164.2 和 162.1 eV 处的半导体相特征峰<sup>[40-43]</sup>. 由此可推测,所制备的 MoS<sub>2</sub> 金属相和半导体相共存.

TA 作为一种植物衍生的亲水多酚,易黏附在几乎所有介质上<sup>[44]</sup>. 在超声环境中采用 TA 辅助制备大块体 MoS<sub>2</sub>/BNC 复合材料的剥离. 由于 TA 可通过多种共价相互作用吸附于纳米片表面,同时使材料进行功能化<sup>[45]</sup>. TA 所携带的丰富羟基可以与 MoS<sub>2</sub>/BNC 复合材料中纤维素上的羟基形成氢键,黏附在纳米表面,提高纳米片的亲水性及在水中分散的稳定性. 由图 2 可以看出,与 MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米

片[图 2(a)]相比,通过 TA 辅助剥离的 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片[图 2(b)]的横向尺寸更大、厚度更薄,可减少制备成膜过程中所产生的非选择性缺陷. 通过真空辅助过滤的方法将一定体积稳定的 0.05 mg/mL TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片胶体溶液组装于直径为 50 mm 的 PES 微孔滤膜支撑体上,制备了直径为 40 mm 的 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜[图 2(c)]. TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜表面的 SEM 图[图 2(d)]显示,复合膜表面存在微小褶皱但无明显缺陷. 通过控制组装于胶体溶液的体积可实现对膜厚度的调整. 由图 3 可以看出,随着 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 胶体溶液体积由 50 mL 增加到 100 mL,所制备的膜厚度

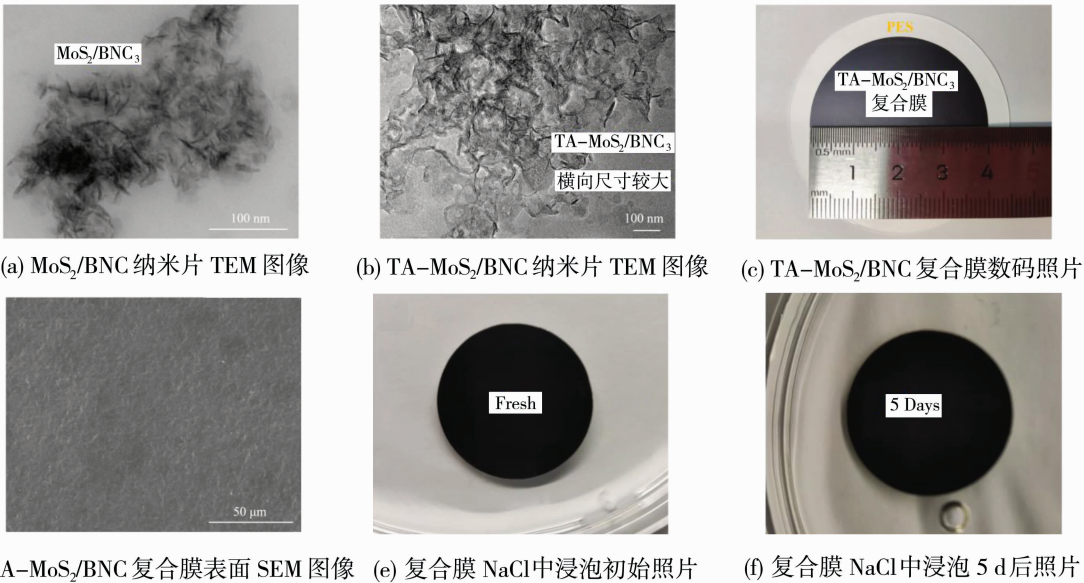


图 2 纳米片及复合膜的图片

Fig. 2 Images of nanosheet and composite membrane

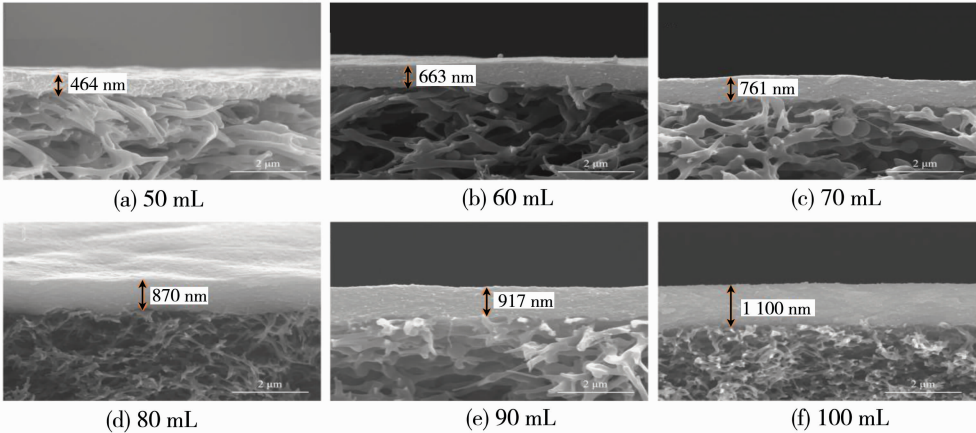


图 3 各种 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 胶体溶液体积下 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜断面 SEM 图像

Fig. 3 SEM cross sections images of TA-MoS<sub>2</sub>/BNC composite membrane at vaious TA-MoS<sub>2</sub>/BNC colloidal solution volume



由 464 nm 逐渐提高至 1 100 nm. 通过真空辅助过滤的方法沉积在 PES 表面的 TA/MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜具有良好的稳定性,在 NaCl 溶液中浸泡 5 d 仍可维持完整[图 2(e)、2(f)].

复合膜的机械性能是决定其在渗透能转换发电领域实际应用可能性的重要因素之一. 测试了 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜机械性能相关的最大拉力、破坏力和最大屈服力,如表 1 所示,其抗拉强度、破坏应力和屈服应力分别由式(3)、式(4)、式(5)计算:

$$\sigma=\frac{F_{\max}}{S} \tag{3}$$

$$\sigma_s=\frac{F_s}{S} \tag{4}$$

$$\sigma_y=\frac{F_y}{S} \tag{5}$$

式中: $\sigma$  为抗拉强度; $F_{\max}$  为最大拉力; $S$  为测试复合膜横截面积( $S=0.5\text{ mm}^2$ ); $\sigma_s$  为破坏应力; $F_s$  为破坏应力; $\sigma_y$  为最大屈服力; $F_y$  为屈服应力.

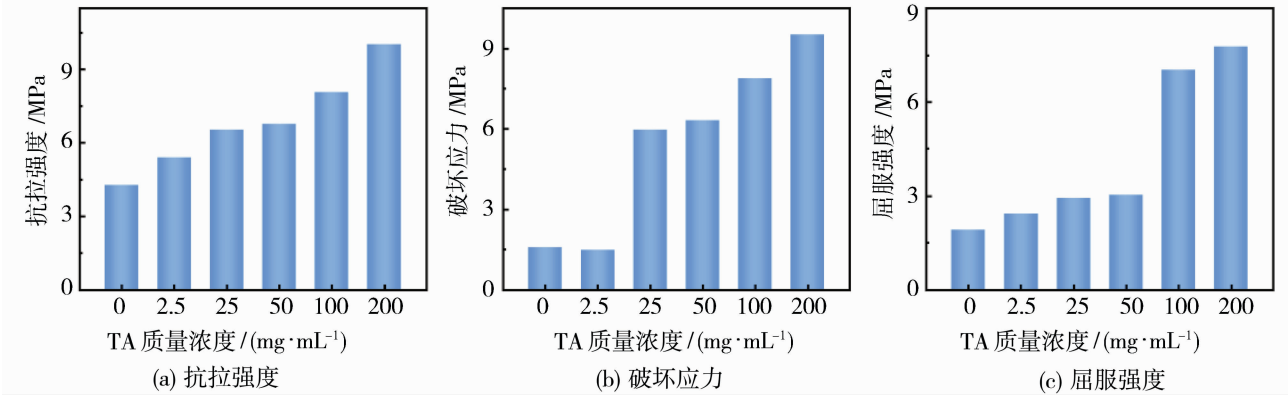


图 4 不同浓度 TA 剥离 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜的机械性能

Fig. 4 Mechanical properties of TA-MoS<sub>2</sub>/BNC composite membrane with different concentrations of TA

2.2 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜渗透能转换性能

为考察 TA 浓度对 MoS<sub>2</sub>/BNC 复合材料辅助剥离及改性效果,在 50 倍浓度梯度下对 2.5、25、50、100 和 200 mg/mL TA 辅助剥离 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜渗透能转换性能进行了研究. TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜层间距可根据 XRD(图 5)和布拉格方程分析<sup>[46]</sup>. 如表 2 所示,随着 TA 浓度的提高,复合膜自由层间距逐渐扩大. 同时从接触角测试结果可以发现,随着 TA 的浓度的提高,所获得复合膜的亲水性进一步增强[图 5(b)]. 复合膜亲水性的提高更有助于降低渗透能转换发电过程中的离子传输阻力. 由图 6(a)可以看出,随着 TA 浓度的提高,TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜所产生的输出功率密度先

表 1 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜机械强度  
Table 1 Mechanical properties of TA-MoS<sub>2</sub>/BNC composite membrane

TA 质量浓度/ (mg · mL <sup>-1</sup> )	最大拉力/N	破坏力/N	最大屈服力/N
0	2.14	0.79	0.86
2.5	2.69	0.74	1.22
25	3.26	2.98	1.47
50	3.38	3.16	1.52
100	4.04	3.94	3.52
200	5.02	4.76	3.89

由图 4 可知,随着 TA 浓度的提高,TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜的抗拉强度、破坏应力和屈服应力逐渐增加,分别从 4.28 MPa 增加到 10.04 MPa、从 1.58 MPa 增加到 2.38 MPa、从 1.92 MPa 增加到 7.78 MPa,这显示了 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜在组装过程中具有良好的实际应用前景.

增加后减小,TA 质量浓度为 50 mg/mL 时,TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜可以捕获的渗透能最高,输出功率密度为 8.79 W/m<sup>2</sup>. 层间距扩大有助于降低纳米通道离子传输阻力,但层间距进一步增大纳米通道不足以提供足够的离子选择性,导致渗透能转换性能降低.

TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜厚度对渗透能转换发电性能也有重要影响. 图 6(b)中所产生的功率密度随膜厚的增加先增大后减小. 这主要是因为膜厚度较小时,膜中存在较多的固有缺陷导致膜的离子选择性较差. 膜厚增加到一定程度后可以提供足够的离子选择性,随着复合膜厚度进一步增加,膜内的离子传输路径延长,复合膜中离子传输阻力增大. 超声

剥离的时间也会影响 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片的形貌进而影响复合膜性能,从图 6(c)中可以看出,剥离时间为 300 min 时,TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜所产生的功率密度最大为 10.31 W/m<sup>2</sup>. 超声时间过短可能导致纳米片剥离不完全,多层纳米片堆叠过程

中会产生较多的缺陷,降低 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜的离子选择性. 超声时间过长会导致纳米片破碎,增大复合膜中离子传输阻力. 与目前先进膜材料相比(表 3),TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜在较大的有效测试面积下仍可达到 5.2 W/m<sup>2</sup> 的工业应用标准.

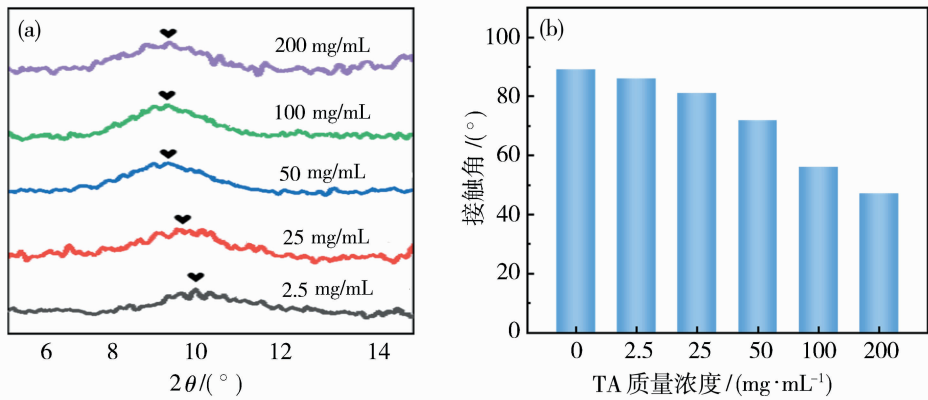


图 5 不同 TA 浓度辅助剥离 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜的 XRD 图(a)及接触角(b)  
Fig. 5 XRD patterns (a) and contact angles (b) of TA-MoS<sub>2</sub>/BNC composite membrane with different TA concentrations assisted exfoliation

表 2 不同 TA 浓度辅助剥离的 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜层间距和自由层间距

TA 质量浓度 / (mg · mL <sup>-1</sup> )	2.5	25	50	100	200
2θ / (°)	9.58	9.49	8.98	8.76	8.87
层间距 / nm	0.923	0.932	0.984	0.996	1.008
自由层间距 / nm	0.303	0.312	0.364	0.376	0.388

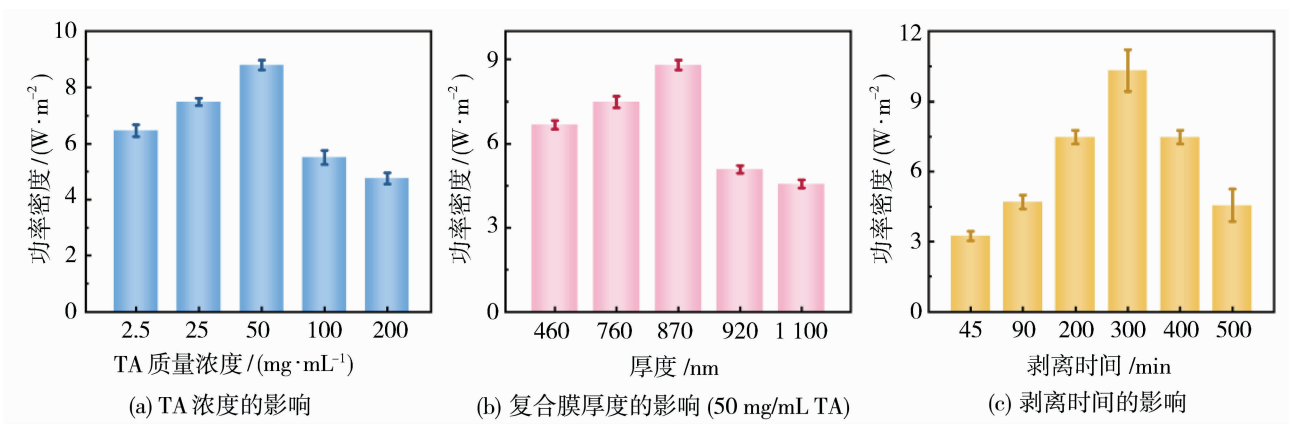


图 6 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜渗透能转换性能  
Fig. 6 The osmotic energy conversion properties of TA-MoS<sub>2</sub>/BNC composite membranes

TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜离子电导率与 KCl 浓度的关系如图 7(a)所示. 在宽泛的 KCl 溶液浓度范围内,TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜表现出两种不同的跨膜离子电导行为. 在高盐浓度区域,TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜的离子电导率与 KCl 浓度呈线性相关,与电

解质溶液的电导率相当. 而在低浓度区域,TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜的跨膜离子电导率偏离线性关系,并逐渐达到平台,这表明此时的 MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜中离子的跨膜传输行为受表面电荷的控制. 其原因为复合膜中纳米片表面所带的电荷吸引溶液中

表 3 2D 膜材料在盐度梯度 0.5/0.01 mol/L 下的渗透能转换功率密度对比  
Table 3 Comparison of osmotic energy conversion power density of 2D membrane materials  
under salinity gradient of 0.5/0.01 mol/L

膜	厚度/ $\mu\text{m}$	测试面积/ $\text{mm}^2$	功率密度/ $(\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$	文献
DAC-Ti <sub>0.87</sub> O <sub>2</sub>	20	0.03	17.8	[47]
CNC/PVA/GO	45	$4.3 \times 10^{-3}$	3.2	[48]
2D-NNF	5.3	0.03	8.61	[49]
V-NbP	7.4	$3 \times 10^{-2}$	10.7	[9]
N-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /P-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	3.5	$3 \times 10^{-2}$	16	[50]
KCNF/Mxene	2.83	0.2	10.56	[51]
MoS <sub>2</sub> /CNF	4	$3 \times 10^{-2}$	6.7	[24]
PAA-cPEI	7	$8 \times 10^{-3}$	7.5	[52]
GO-SPES	4.6	0.1	6.23	[53]
Nanoporous MXene	9.26	$2.5 \times 10^{-2}$	9.5	[54]
TA-MoS <sub>2</sub> /BNC	870	7.07	8.79	本工作

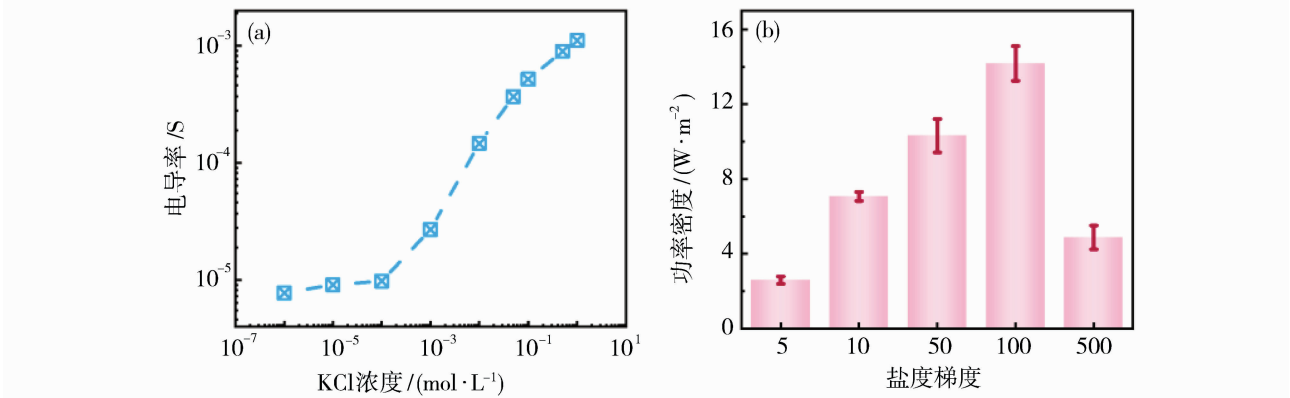


图 7 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜不同 KCl 浓度下跨膜离子电导率(a)及膜两侧浓度梯度对渗透能转换发电功率密度影响(b)  
Fig. 7 Transmembrane ion conductance of TA-MoS<sub>2</sub>/BNC composite membranes in electrolytes with different concentrations of KCl (a) and influence of concentration gradient on both sides of TA-MoS<sub>2</sub>/BNC composite membranes on power density of osmotic energy conversion generation (b)

的反离子,使得反离子聚集在纳米通道内,形成了双电层(EDL).当复合膜中的纳米通道尺寸与 EDL 厚度相当时,可以获得更为优异的离子选择性.根据文献[12]、[55]报道,EDL 厚度随着电解质浓度的升高而减小.这表明在低浓度下,离子传输主要由表面电荷控制,与实验结果一致.复合膜两侧浓度梯度的差异对渗透能转换发电输出功率密度也有影响.控制低浓度侧 NaCl 浓度为 0.01 mol/L,将高浓度侧浓度依次设置为 0.05、0.1、0.5、1 和 5 mol/L 以形成跨膜浓度梯度.如图 7(b)所示,随着盐度梯度从 5 倍提高到 100 倍,TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜所收获功率密度逐渐提高至 14.18 W/m<sup>2</sup>.盐度梯度的增加,增大了离子迁移的传质驱动力,从而提高了 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜的渗透能转换发电过程中的输出功率密度.但盐度梯度进一步提高至 500 倍时,复合膜所捕获的渗透能下降,这是因为电解质浓度过

高会导致离子浓差极化现象,降低了复合膜两侧的离子传输驱动力.

结合以上分析可以看到,复合膜的纳米通道均限制在亚纳米级,具有明显的限域作用,以保证离子的快速传输.TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 复合膜表面所携带的负电荷由于静电作用,吸引溶液中阳离子(Na<sup>+</sup>)通过纳米通道,而阻止阴离子(Cl<sup>-</sup>)通过,以实现离子的选择性传输.同时随着所使用单宁酸的浓度提高,复合膜亲水性增强,更有利于增强渗透能转换发电性能.

3 结论

通过较为温和的水热法一步制备 MoS<sub>2</sub>/BNC 复合材料,利用 TA 辅助成功制备了更大横向尺寸的 TA-MoS<sub>2</sub>/BNC 纳米片,同时实现了对材料的表

面改性. TA 附着在  $\text{MoS}_2/\text{BNC}$  表面,抑制纳米片的团聚.随着所用单宁酸浓度提高,复合膜亲水性增加.通过真空抽滤方式制备了  $\text{TA-MoS}_2/\text{BNC}$  层状复合膜,其抗拉强度、破坏应力和屈服应力逐渐增加,分别从 4.28 MPa 增加到 10.04 MPa、从 1.58 MPa 增加到 2.38 MPa、从 1.92 MPa 增加到 7.78 MPa.制备的膜在有效测试面积为  $7.07 \text{ mm}^2$  时,实现了更高的离子选择性和功率密度输出.  $50 \text{ mg/mL}$  TA 辅助剥离时间 300 min 的  $\text{TA-MoS}_2/\text{BNC}$  复合膜,厚度为 870 nm,在盐差浓度梯度为 50 倍时,可获得  $8.79 \text{ W/m}^2$  的输出功率密度,在 100 倍盐度梯度下实现了  $14.18 \text{ W/m}^2$  的功率密度.可见,  $\text{TA-MoS}_2/\text{BNC}$  复合膜在渗透能转换发电领域有较好的应用前景.

## 参考文献:

- [1] Xi Y, Guo H, Zi Y, *et al.* Multifunctional TENG for blue energy scavenging and self-powered wind-speed sensor[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(12): 1602397.
- [2] Wang Z, Wang L, Elimelech M. Viability of harvesting salinity gradient (blue) energy by nanopore-based osmotic power generation[J]. *Engineering*, 2022, 9: 51–60.
- [3] Bui T Q, Magnussen O P, Cao V D, *et al.* Osmotic engine converting energy from salinity difference to a hydraulic accumulator by utilizing polyelectrolyte hydrogels[J]. *Energy*, 2021, 232: 121055.
- [4] Post J W, Hamelers H V M, Buisman C J N. Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(15): 5785–5790.
- [5] Wu Z, Ji P, Wang B, *et al.* Oppositely charged aligned bacterial cellulose biofilm with nanofluidic channels for osmotic energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2021, 80: 105554.
- [6] 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.
- [7] Siria A, Poncharal P, Bianco A L, *et al.* Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube[J]. *Nature*, 2013, 494(7438): 455–458.
- [8] Chen C, Liu D, Yang G, *et al.* Bioinspired ultrastrong nanocomposite membranes for salinity gradient energy harvesting from organic solutions[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(18): 1904098.
- [9] Safaei J, Gao Y, Hosseinpour M, *et al.* Vacancy engineering for high-efficiency nanofluidic osmotic energy generation[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(4): 2669–2678.
- [10] 孙天宇. 石墨烯基离子选择性膜及其在渗透能收集中的应用[D]. 济南: 济南大学, 2022.
- [11] Wang F, Wang Z, Meng X, *et al.* Advancing osmotic power generation using bioinspired MXene-based membrane via maze breaking[J]. *J Membr Sci*, 2023, 686: 121975.
- [12] Zhang Z, Yang S, Zhang P, *et al.* Mechanically strong MXene/Kevlar nanofiber composite membranes as high-performance nanofluidic osmotic power generators[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 2920.
- [13] Chang L, Xiao X. The review of MXenes for osmotic energy harvesting: Synthesis and properties[J]. *Diam Relat Mater*, 2023, 136: 109971.
- [14] 王福凯. MXene 膜层间距调控及离子渗透能转化为电能性能研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2022.
- [15] 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.
- [16] Fauziah A R, Chu C W, Yeh L H. Engineered sub-nanochannel ionic diode membranes based on metal-organic frameworks for boosted lithium ion transport and osmotic energy conversion in organic solution [J]. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139244.
- [17] Liu Y C, Yeh L H, Zheng M J, *et al.* Highly selective and high-performance osmotic power generators in subnanochannel membranes enabled by metal-organic frameworks[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(10): eabe9924.
- [18] Wang J, Cui Z, Li S, *et al.* Unlocking osmotic energy harvesting potential in challenging real-world hypersaline environments through vermiculite-based hetero-nanochannels[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 608.
- [19] Zhang Z, Wen L, Jiang L. Nanofluidics for osmotic energy conversion[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6(7): 622–639.
- [20] Pendse A, Cetindag S, Rehak P, *et al.* Highly efficient osmotic energy harvesting in charged boron-nitride-nanopore membranes [J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(15): 2009586.
- [21] Chen C, Liu D, He L, *et al.* Bio-inspired nanocomposite membranes for osmotic energy harvesting[J].



- Joule, 2020, 4(1): 247–261.
- [22] Gao Z, Zhang J, Ahmad M, *et al.* Design of metallic phase WS<sub>2</sub>/cellulose nanofibers composite membranes for light-boosted osmotic energy conversion[J]. Carbohydr Polym, 2022, 296: 119847.
- [23] Graf M, Lihter M, Unuchek D, *et al.* Light-enhanced blue energy generation using MoS<sub>2</sub> nanopores [J]. Joule, 2019, 3(6): 1549–1564.
- [24] Zhu C, Liu P, Niu B, *et al.* Metallic two-dimensional MoS<sub>2</sub> composites as high-performance osmotic energy conversion membranes[J]. J Am Chem Soc, 2021, 143(4): 1932–1940.
- [25] Wang Q, Wu Y, Zhu C, *et al.* Efficient solar-osmotic power generation from bioinspired anti-fouling 2D WS<sub>2</sub> composite membranes[J]. Angew Chem, 2023, 135(23): e202302938.
- [26] 辛伟闻, 闻利平. 二维材料用于渗透能转换的研究进展 [J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(2): 445–455.
- [27] Wang S, Zhang D, Li B, *et al.* Ultrastable in-plane 1T-2H MoS<sub>2</sub> heterostructures for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(25): 1801345.
- [28] Ma M Q, Zhang C, Zhu C Y, *et al.* Nanocomposite membranes embedded with functionalized MoS<sub>2</sub> nanosheets for enhanced interfacial compatibility and nanofiltration performance[J]. J Membr Sci, 2019, 591: 117316.
- [29] Wang Z Y, Mi B X. Environmental applications of 2D molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) nanosheets[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(15): 8229–8244.
- [30] Wang J, Song Z, He M, *et al.* Light-responsive and ultrapermeable two-dimensional metal-organic framework membrane for efficient ionic energy harvesting [J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 2125.
- [31] Ding Z, Gu T, Zhang R, *et al.* Plasma-oxidized 2D MXenes subnanochannel membrane for high-performance osmotic energy conversion[J]. Carbon Energy, 2024; e509.
- [32] Liu Z, Gao Z, Liu Y, *et al.* Heterogeneous nanostructure based on 1T-phase MoS<sub>2</sub> for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Appl Mater, 2017, 9(30): 25291–25297.
- [33] Ding L, Zheng M, Xiao D, *et al.* Bioinspired Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene-based ionic diode membrane for high-efficient osmotic energy conversion[J]. Angew, 2022, 61(41): e202206152.
- [34] Chen M, Yang K, Wang J, *et al.* In situ growth of imine-bridged anion-selective COF/AAO membrane for ion current rectification and nanofluidic osmotic energy conversion[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(36): 2302427.
- [35] Wang X, Ding W, Li H, *et al.* Unveiling highly ambient-stable multilayered 1T-MoS<sub>2</sub> towards all-solid-state flexible supercapacitors[J]. J Mater A, 2019, 7(32): 19152–19160.
- [36] Yuan Q, Huang L Z, Wang P L, *et al.* Cellulose nanofiber/molybdenum disulfide aerogels for ultrahigh photothermal effect[J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 624: 70–78.
- [37] Yang J, Choi M K, Sheng Y, *et al.* MoS<sub>2</sub> liquid cell electron microscopy through clean and fast polymer-free MoS<sub>2</sub> transfer[J]. Nano Letters, 2019, 19(3): 1788–1795.
- [38] Nam G H, He Q, Wang X, *et al.* In-plane anisotropic properties of 1T'-MoS<sub>2</sub> layers[J]. Adv Mater, 2019, 31(21): 1807764.
- [39] Son E, Lee S, Seo J, *et al.* Engineering the local atomic configuration in 2H TMDs for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Nano, 2023, 17(11): 10817–10826.
- [40] Sun D, Huang D, Wang H, *et al.* 1T MoS<sub>2</sub> nanosheets with extraordinary sodium storage properties via thermal-driven ion intercalation assisted exfoliation of bulky MoS<sub>2</sub>[J]. Nano Energy, 2019, 61: 361–369.
- [41] Wei J, He P, Wu J, *et al.* Conversion of 2H MoS<sub>2</sub> to 1T MoS<sub>2</sub> via lithium ion doping: Effective removal of elemental mercury [J]. Chem Eng J, 2022, 428: 131014.
- [42] Liu G, Zeng Q, Sui X, *et al.* Modulating d-band electronic structures of molybdenum disulfide via p/n doping to boost polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. Small, 2023, 19(37): 230185.
- [43] Bo Z, Cheng X, Yang H, *et al.* Ultrathick MoS<sub>2</sub> films with exceptionally high volumetric capacitance [J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(11): 2103394.
- [44] Peng H, Wang D, Fu S. Tannic acid-assisted green exfoliation and functionalization of MoS<sub>2</sub> nanosheets: Significantly improve the mechanical and flame-retardant properties of polyacrylonitrile composite fibers[J]. Chem Eng J, 2020, 384: 123288.
- [45] Yan W, Shi M, Dong C, *et al.* Applications of tannic acid in membrane technologies: A review[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2020, 284: 102267.
- [46] Nakagawa K, Ueno T, Wang Z, *et al.* Continuous

- catalytic reduction of p-nitrophenol confined within two-dimensional nanochannels in laminar MoS<sub>2</sub> membranes[J]. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145671.
- [47] Liu C, Ye C, Zhang T, *et al.* Bio-inspired double angstrom-scale confinement in Ti-deficient Ti<sub>0.87</sub>O<sub>2</sub> nanosheet membranes for ultrahigh-performance osmotic power generation[J]. *Angew*, 2023, 63(4): e202315947.
- [48] Zhang X, Li M, Zhang F, *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.
- [49] Tang J, Wang Y, Yang H, *et al.* All-natural 2D nanofluidics as highly-efficient osmotic energy generators[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 3649.
- [50] Wang J, Wang L, Shao N, *et al.* Heterogeneous two-dimensional lamellar Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> membrane for osmotic power harvesting [J]. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139531.
- [51] Zhai R, Jiang L, Chen Z, *et al.* Kelp nanofiber-based composite membranes for highly efficient osmotic energy conversion [J]. *Adv Funct Mater*, 2023: 2313914.
- [52] Huang T, Kan X N, Fan J L, *et al.* Two-dimensional sodium channels with high selectivity and conductivity for osmotic power generation from wastewater [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(17): 17245–17253.
- [53] Zhong J, Xu T, Qi H, *et al.* Permeability and selectivity synergistically enhanced nanofluidic membrane for osmotic energy harvesting[J]. *Carbon Energy*, 2024: e458.
- [54] Hong S, El-Demellawi J K, Lei Y, *et al.* Porous Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene membranes for highly efficient salinity gradient energy harvesting[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(1): 792–800.
- [55] Wang J, Wang D, Song Z, *et al.* Efficient solar energy conversion via bionic sunlight-driven ion transport boosted by synergistic photo-electric/thermal effects [J]. *Energ Environ Sci*, 2023, 16(7): 3146–3157.

## Composite membrane consisting of molybdenum disulfide/bacterial cellulose nanofibres for osmotic energy conversion using tannic acid-assisted etching

WANG Xuying, YANG Jing, WANG Zhaoyi, ZHANG Qingxiao,  
FAN Yiyi, MENG Xiuxia

(School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**Abstract:** Molybdenum disulfide/bacterial cellulose nanofibres (MoS<sub>2</sub>/BNC) composites were prepared by one-step hydrothermal method. A large-size TA–MoS<sub>2</sub>/BNC nanosheets obtained by tannic acid (TA)-assisted exfoliation. The polyethersulfone (PES) supported composite membranes were successfully prepared by vacuum-assisted filtration. The tensile strength, failure stress, and yield strength of the resultant TA–MoS<sub>2</sub>/BNC composite membrane is up to 10.04 MPa, 2.38 MPa and 7.78 MPa, respectively, showing high-performance assembling. The highly Na<sup>+</sup> ion-selective TA–MoS<sub>2</sub>/BNC composite membranes with the thickness of 870 nm produced an output power density of 8.79 W/m<sup>2</sup> at an effective area of 7.07 mm<sup>2</sup>, which is about 207 times larger than that of the conventional testing area of 3.4×10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup>, and captured an output power density of 14.18 W/m<sup>2</sup> under a 100-fold salinity gradient, exceeding the reported membrane. These provide a strong guarantee of efficient conversion of osmotic energy for MoS<sub>2</sub>-based membrane.

**Key words:** osmotic energy conversion; molybdenum disulfide; composite membrane; tannic acid; bacterial nanocellulose