DOI:10.19789/j.1004-9398.2018.06.005

利用具有离子选择性的纳米通道实现浓度梯度差发电

王 亚 王 海*
(首都师范大学物理系,北京 100048)

摘 要

利用纳米多孔阳极氧化铝膜的纳米孔阵列,实现了浓度梯度差发电. 通过纳米孔阵列两侧浓度梯度差的改变,分析了输出功率与浓度梯度差的关系,并报道了短路电流和开路电压随时间的演化规律. 基于纳米孔与输运离子的静电相互作用原理,我们发现平均孔径约25 nm的纳米多孔阳极氧化铝膜对离子输运具有选择透过性. 进一步,通过引入纳米颗粒对纳米多孔阳极氧化铝膜进行修饰,输出功率提高了近18倍,而且纳米孔阵列的离子选择性发生变化. 我们初步认为这可能与纳米颗粒与纳米孔阵列的复合结构的离子选择性相关.

关键词: 纳米孔阵列,浓度梯度差,发电,离子选择性.
中图分类号: O469

0 引 言

随着化石燃料的枯竭和全球变暖的威胁,人类对可再生能源和可持续能源的需求越来越多,例如太阳能、风能、地热能、化学能和海洋潮汐能等[1]. 不同浓度溶液间的浓度梯度差可驱使离子发生定向迁移,也是一种广泛存在的可再生的化学能源[2]. 全球海水与淡水之间的盐差能总量达到26亿千瓦,且在大气水循环体系中维持大体总量动态平衡[3]. 基础应用科研中,人们已经提出了多种多样的创新盐差能发电的技术. 近年来,荷兰的反向电渗析法(RED)[4]和挪威的压力迟滞渗透膜法(PRO)[5]实验电站的建设也正尝试为这种新型能源商业开发利用铺平道路. 但受渗透膜制备工艺复杂,价格昂贵以及其使用效率易受实际水体影响等因素的制约,盐差能发电的实际应用进展缓慢. 近年来,人们积极地从基础物理,应用技术工程和新型膜研发等方面开展对盐差能高效利用的研究.

当固体与液体接触时,固体表面常由于电离或离子吸附等原因而带电[6]. 由于静电相互作用,带电的固体表面会改变固液界面附近溶液中带电离子的分布,它会吸附和聚集带相反电荷的离子,从而在固液界面处形成双电荷层(EDL). 图1(a)是EDL的示意图. 这样的界面效应对于流经宏观和微观物体的流体而言,不足以影响流体流动的整体行为,所以很难观察到界面处的特殊现象. 但是当液体的流动层尺寸与固液界面的静电相互作用范围接近时,界面流动特性居于主导. 特别是当电解质溶液通过纳米孔时,如图1(b)所示,可以看到当固体表面带正电时,它会对溶液中阴离子产生静电吸引,促进阴离子输运;而恰好相反,它会对阳离子产生静电排斥,阻碍阳离子通过. 从而产生对阴离子的选择性通过. 若将阴离子输运产生的电流记为 I_-,阳离子输运产生的电流记为 I_+,由于阴离子通过的数目大于阳离子通过的数目,则 $I_- > I_+$,因此会有净余电流,从而产生"流动电势"[7]. 当纳米孔阵列两侧的溶液浓度不同时,产生浓度梯度差,驱动阴、阳离子通过纳米孔道,利用纳米孔道对离子的选择透过性,可以将蕴含在浓度梯度差中化学能转化为电能,实现浓度梯度差发电. 据此,2010年Guo等[8]使用具有阳离子选择透过性的单个纳米通道实现了盐度梯度差发电,并预测平行排列的纳米孔阵列可将输出功率提高1~3个数量级. 同年,Kim等[9]利用多个平行排列的二氧化硅纳米管道,将蕴含在浓度梯度差中的吉布斯自由能转化为了电能,并揭示了能量转化效率随盐溶液浓度提高或管道高度增加而减小. 不难看出,具有宏观尺度的纳米多孔膜是实现纳米孔

收稿日期:2017-11-10
* 通信作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

发电的最佳实用化选择[10-12]. 高度有序的纳米多孔阳极氧化铝膜(PAAM)具有制备工艺成熟,孔径大小可在几个纳米到几百个纳米范围调整,孔密度可高达 $10^{11}/m^2$ 等优点. 早在 2006 年,Lu 等[13]就利用压力梯度差,在纳米多孔阳极氧化铝膜体系实现电能转化,能量转换效率随表面电荷密度的增加而提高,但随电解质溶液浓度的增加而减少. 而采用大面积纳米多孔阳极氧化铝膜对浓度梯度差进行电能转化的基础研究工作还依旧不够充分.

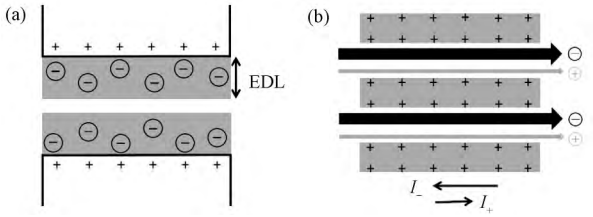


图 1　(a) 双电荷层结构示意图. 固体表面带正电,吸附溶液中的阴离子,构成双电荷层结构(b) 固体表面带正电的纳米孔阵列对阴、阳离子选择性透过的示意图

在本工作中,利用 PAAM 的纳米孔阵列,实现了浓度梯度差发电. 探究了氯化钾(KCl)溶液不同浓度梯度差(ΔC)条件下,渗透电流(I_{os})、渗透电压(V_{os})和输出功率的变化规律. 实验结果表明输出功率随着 ΔC 增加先增大后减小. 基于纳米流体发电的基本原理,我们认为,这是溶液浓度梯度差和纳米孔表面双电荷层厚度相互竞争的结果. 并指出实际利用纳米流体发电过程中,必须考虑纳米孔材料与盐溶液的固液界面介电特性. 单纯增加盐溶液的浓度梯度差虽然增大了 ΔC,加强带电离子的扩散速率,但不可避免地会对纳米孔洞的离子选择透过性产生影响. 实验还揭示了,在最优浓度梯度差条件下,通过引入纳米颗粒对纳米多孔阳极氧化铝膜进行修饰,输出功率提高了近 18 倍且纳米孔阵列的离子选择性也发生了变化. 初步认为这可能与纳米颗粒与纳米孔阵列的复合结构的离子选择性相关.

1　实　验

实验中使用的纳米多孔阳极氧化铝膜是在恒压 30 V,恒温 1 ℃,0.4 mol/L 的草酸溶液中二次阳极氧化法制备的. 先将抛光后的纯铝片(纯度为 99.99%)一次阳极氧化 6 h,然后用铬酸浸泡 12 h 去除一次氧化层,再进行二次阳极氧化 1 h. 两次阳极氧化后使用饱和的氯化铜溶液去除氧化铝膜背面未反应的铝,然后清洗干净,用磷酸通孔大约 100 min,最后得到铝片自持的阳极氧化铝膜,如图 2(a)所示. 将制备好的阳极氧化铝膜(圆形,直径为 1 cm)放置在两个电解池的中间夹好,然后分别在氧化铝膜两侧的电解池中加入等量的 KCl 溶液和纯水. 实验中 KCl 溶液的浓度分别为 0.01、0.1、0.5、1、1.5、2 mol/L. 再将一对银/氯化银电极分别放入纯水和 KCl 溶液中,静置 1 min 后,开始进行扫场测量. 扫场测量的电压范围为 −0.3 ~ 0.3 V,时间间隔为 1 s,测量时间为 120 s,以上所有的实验均在 5 min内完成. 当阳极氧化铝膜两侧溶液分别为 1 mol/L KCl 和纯水条件时,测量了开路电压和短路电流随时间的演化曲线. 此外,通过引入纳米颗粒对纳米多孔阳极氧化铝膜进行修饰,获得了一种新型的纳米多孔膜结构. 利用这种多孔膜的纳米孔阵列,测量了 ΔC = 1 mol/L条件下的开路电压和短路电流. 以上实验使用的电压源和电流表为吉士利 2 636 A,实验测量装置如图 2(b)所示.

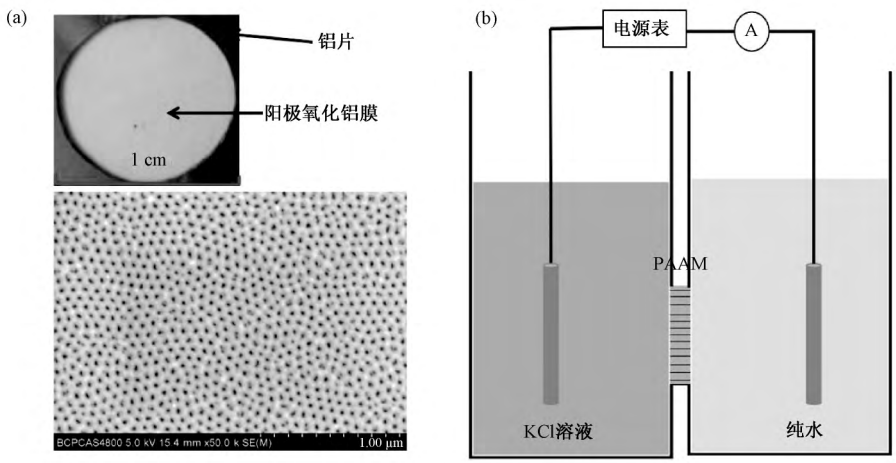


图 2　(a) 纳米多孔阳极氧化铝膜及其表面扫描电镜(SEM)图;(b) 实验测量装置图

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2 结果与讨论

图 3 所示利用 PAAM 的纳米孔阵列实现浓度梯度差发电的实验结果. 图 3(a) 所示的是 $\Delta C = 1$ mol/L 条件下发电体系的伏安特性曲线,当外加电压为零时,电流值为 −418.12 nA 小于零; 当电流为零时,电压值为 5.91 mV 大于零. 首先,此实验结果表明 PAAM 的纳米孔阵列可以实现浓度梯度差发电. 其次,结合伏安特性曲线和实验中的正负电极配置(正极位于浓溶液中,负极位于稀溶液中),可以推测纳米孔道中的净余电流从负极指向正极. 再根据纳米流体发电的基本原理: 实验中浓度梯度差发电的实质是纳米孔材料与溶液的固液界面处介电特性所产生的对阴/阳离子的选择透过性. 由于电解质溶液中所含离子与带电的纳米孔壁之间存在较强的静电相互作用,与纳米孔壁表面电荷相同的离子受到阻碍,而异号离子被促进通过纳米孔,产生净余电荷迁移,形成电流. 从而可以推测 PAAM 的纳米孔阵列具有对阴离子的选择性通过. 图 3(b)、3(c) 和 3(d) 分别所示渗透电流(I_{os})、渗透电压(V_{os}) 和输出功率随浓度梯度差的变化曲线. 从图 3(b) 和 3(c) 中可以看到 I_{os} 随着 ΔC 的增加而逐渐增大,而 V_{os} 随 ΔC 的增加而减小. 对于本文所探究的利用纳米孔阵列实现浓度梯度差发电而言,随着 ΔC 的增加,纳米孔阵列两侧的渗透压增大,阴、阳离子的迁移速率和数量增大,因此 I_{os} 增大. 但是随着 ΔC 的增加,固液界面处的双电荷层作用区间减小,离子输运的阻碍减小,纳米孔阵列对离子的选择透过性减弱,所以 V_{os} 随 ΔC 的增加而减小. 根据输出功率公式 $P = I \times V$ 可得,输出功率随 ΔC 的变化曲线如图 3(d) 所示,它随着 ΔC 的增大先增加后减小,满足纳米流体发电的基本规律.

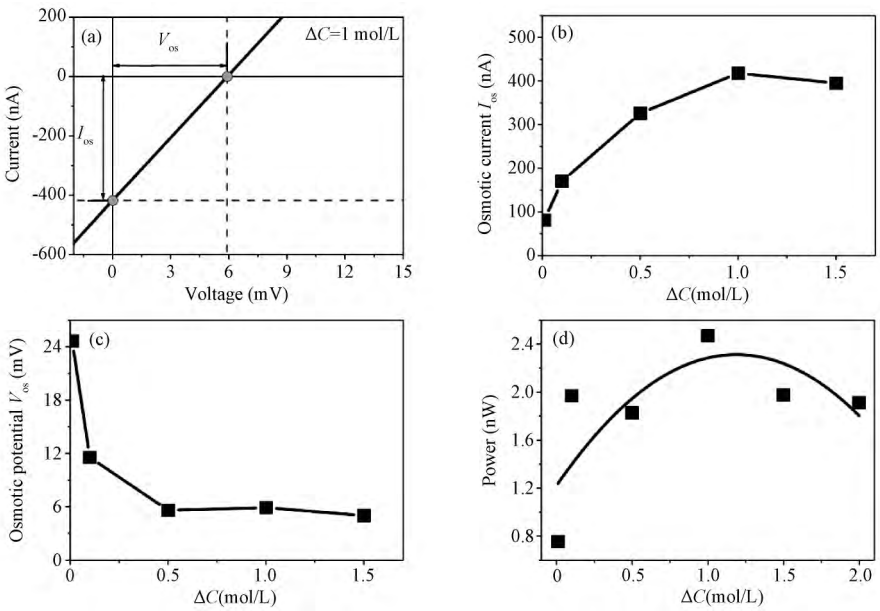


图 3 (a) 浓度梯度差为 1 mol/L 条件下的测量体系的伏安特性曲线; (b) 渗透电流(I_{os}); (c) 渗透电压(V_{os}) 和(d) 输出功率随浓度梯度差的变化曲线

纳米流体发电的本质是利用纳米孔与电解质溶液界面效应所产生的对阴/阳离子的选择透过性,将蕴含在溶液浓度梯度差中的吉布斯自由能转化为电能. 基于纳米流体发电的基本原理可知,决定输出功率变化趋势的原因有两个: 一是 ΔC,随着它的增加意味着有更多的吉布斯自由能可以转化为电能; 二是纳米孔阵列的离子选择透过性,它的强弱与纳米管道两侧双电荷层的厚度(λ_D) 密切相关,λ_D 的公式为:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa_B T}{e^2 \sum_i n_i z_i^2}},$$

ε_0,ε_r,κ_B 和 T 分别为真空介电常数,电解质溶液的相对介电常数,玻尔兹曼常数和温度,e 是电荷量,n_i 是 i 离子的数密度,z_i 是 i 离子的化合价[7]. 当电解质溶液确定时,z_i 是个定值. n_i 随着电解质溶液浓度的增加而增加,相应地 λ_D 随着溶液浓度的增加而减小,故纳米孔阵列的离子选择透过性随电解质溶液

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

浓度的增加而减弱. 输出功率的变化趋势是 ΔC 和纳米孔离子选择透过性相互竞争的结果,所以随着 ΔC 的增加输出功率先增大后减小. 在实际利用纳米流体发电过程中,必须考虑纳米孔材料与溶液的固液界面介电特性. 单纯地增加盐溶液的浓度虽然增大了 ΔC,加强了带电离子的扩散速率,但不可避免地会对纳米孔洞的离子选择透过性产生影响.

前面初步的实验结果表明利用 PAAM 的纳米孔阵列可以实现浓度梯度差发电,为了进一步验证,记录了实验过程中短路电流(I_{sc}) 和开路电压(V_{oc}) 随时间(t) 的演化曲线,如图 4 所示. 从图中可以观察到,I_{sc} 随着 t 先迅速减小,然后缓慢增大并逐渐趋于稳定; V_{oc} 随着 t 迅速衰减,大约 30 min 后,V_{oc} 衰减为初始值的 10% 左右. 这是由于在溶液浓度梯度差的驱动下,高浓度溶液中的离子逐渐向低浓度溶液中扩散,随着时间的演化,氧化铝膜两侧 KCl 溶液的浓度梯度差迅速减小,因此 V_{oc} 迅速衰减,这与文献所报道的实验结果是一致的[14].

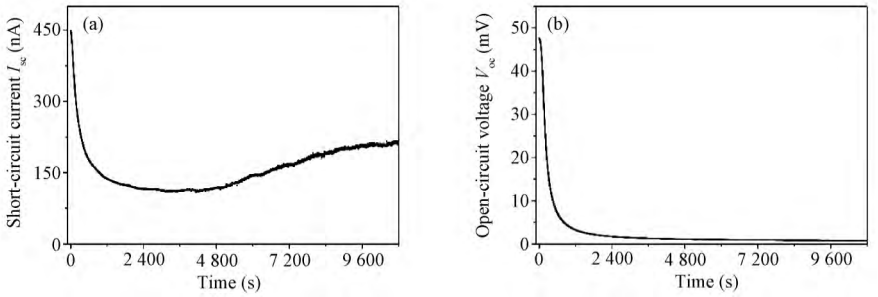


图 4　浓度梯度差为 1 mol/L 条件下,短路电流(a) 和开路电压(b) 随时间的演化曲线

实验过程中,通过引入红墨水纳米颗粒对 PAAM 进行修饰,修饰后的 PAAM 表面形貌的扫描电子显微镜(SEM) 图,如图 5(a) 所示. 利用它的纳米孔阵列作为离子通道,实现浓度梯度差发电,ΔC = 1 mol/L条件下的伏安特性曲线如图 5(b) 所示. 从图中,可以发现当外加电压为零时,电流值为 511.55 nA 大于零; 电流为零时,电压值为 -87.47 mV 小于零,这与图 3(a) 所示的实验结果恰好相反. 同理,结合此伏安特性曲线和实验中的正负电极配置,可以推测纳米孔道中的净余电流从正极指向负极. 再根据前面对纳米流体发电基本原理的分析,可知红墨水纳米颗粒修饰后的纳米孔阵列具有阳离子选择透过性. 这是由于在固液界面处,固体表面由于电离或吸附等原因而带电. 对于红墨水纳米颗粒而言,它的表面会吸附溶液中负离子而带负电,对流经的离子溶液具有阳离子选择性. 而前面的实验结果表明 PAAM 的纳米孔阵列具有阴离子选择透过性,所以纳米颗粒与 PAAM 的纳米孔阵列形成的复合结构具有不对称的离子选择透过性. 从实验结果可以看到该复合结构的阳离子选择透过性趋于主导地位. 而且,输出功率相比于图 3(a) 所示的实验结果提高了近 18 倍. 据此,可以推测通过红墨水纳米颗粒对 PAAM 进行修饰后,所获得的复合结构的纳米孔阵列的离子选择透过性发生改变,而且其离子选择性更强. 通过比较利用以上两种不同的纳米多孔膜进行纳米流体发电的情况,可以推测不同带电属性的纳米孔阵列所产生的电流方向不同,而且在相同的 ΔC 条件下,纳米孔阵列的离子选择透过性越强,输出功率越高.

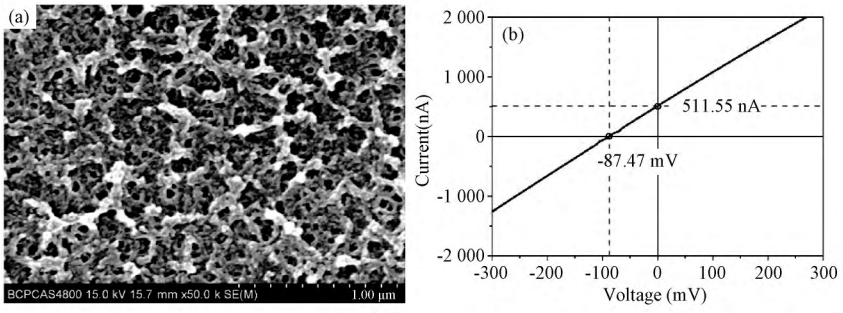


图 5　(a) 纳米颗粒修饰后的纳米多孔阳极氧化铝模板表面 SEM 图; (b) 浓度梯度差为 1 mol/L 条件下的伏安特性曲线

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 总 结

本文利用多孔阳极氧化铝膜的纳米孔阵列研究了浓度梯度差发电的现象,报道了输出功率与浓度差大小,孔形貌变化的关系以及短路电流和开路电压随时间的演化曲线. 通过纳米孔阵列两侧溶液浓度梯度差的改变,探究了渗透电流、渗透电压和输出功率的变化规律,并详细分析了输出功率与浓度梯度差的关系,实验结果表明输出功率随着浓度梯度差的增加先增大后减小. 基于纳米流体发电的基本原理,这是溶液浓度梯度差和纳米孔表面双电荷层厚度竞争的结果. 并指出了在实际利用纳米流体发电过程中,仅仅增加盐溶液的浓度虽然增大了浓度梯度差,提高了带电离子的扩散速率,但同时也会对纳米孔洞的离子选择透过性产生影响. 此外,实验还揭示了在最优浓度梯度差条件下,通过引入红墨水纳米颗粒对纳米多孔阳极氧化铝膜进行修饰,输出功率提高了近 18 倍且纳米孔阵列的离子选择性也发生了变化. 初步认为这可能与纳米颗粒与纳米孔阵列的复合结构的离子选择性相关.

参 考 文 献

[1] Mantia F L,Pasta M,Deshazer H D,et al. Batteries for efficient energy extraction from a water salinity difference [J]. Nano Lett,2011,11(4):1810 – 1813.

[2] Ramon G Z,Feinberg B J,Hoek E M. Membrane-based production of salinity-gradient power [J]. Energy Environ Sci,2011,4:4423 – 4434.

[3] Wick G L,Schmitt W R. Prospects for renewable energy from the sea [J]. Marine Technology Society Journal,1977,11:16 – 21.

[4] 荷兰首家盐差能试验电厂近期发电 [J]. 农业工程技术·新能源产业,2015(1):11.

[5] 李忠东. 挪威:成功推出海洋渗透能 [J]. 工业安全与环保,2009(7):62.

[6] Hunter R J. Zeta potential in colloid science principles and applications [M]. London UK: Academic Press,1981.

[7] Schoch R B,Han J,Renaud P. Transport phenomena in nanofluidics [J]. Reviews of modern physics,2008,80(3):839 – 883.

[8] Guo W,Cao L X,Xia J C,et al. Energy harvesting with single-ion-selective nanopores: a concentration-gradient-driven nanofluidic power source [J]. Adv Funct Mater,2010,20(8):1339 – 1344.

[9] Kim D K,Duan C,Chen Y F,et al. Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-selective nanochannels [J]. Microfluidics and Nanofluidics,2010,9(6):1215 – 1224.

[10] Kim J,Kim S J,Kim D K. Energy harvesting from salinity gradient by reverse electrodialysis with anodic alumina nanopores [J]. Energy,2013,51:413 – 421.

[11] Lee S W,Kim H J,Kim D K. Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in dense silica membranes for microfluidic and nanofluidic systems [J]. Energies,2016,9(1):49 – 60.

[12] Chein, R Y, Liu B Y. Energy conversion from electrolyte concentration gradient using charged nano-pores [J]. International Journal of Green Energy,2016,13(13):1400 – 1411.

[13] Lu M C,Satyanarayana S,Karnik R,et al. A mechanical-electrokinetic battery using a nano-porous membrane [J]. J Micromech Microeng,2006,16:667 – 675.

[14] Wei O Y,Wang W,Zhang H X,et al. Nanofluidic crystal: a facile, high-efficiency and high-power-density scaling up scheme for energy harvesting based on nanofluidic reverse electrodialysis [J]. Nanotechnology,2013,24(34):345401.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Power Generation from Concentration Gradient Using Ion-selective Nanochannels

Wang Ya　Wang Hai

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing　100048)

Abstract

Power generation from concentration gradient was achieved by using nanopores array of nanoporous anodic alumina membrane. The relationship between output power and the concentration gradient was analyzed by changing the difference of the concentration on the two sides of the nanopores array. Moreover, the evolution of the short-circuit current and the open-circuit voltage over time was reported. Based on the principle of electrostatic interaction between nanopores and ions, we found that the nanoporous anodic alumina membrane with the average pore diameter of about 25 nm possess the perm-selectivity of ion transport. Further, the output power was increased by nearly 18 times by introducing nanometer particles to modify the nanoporous anodic alumina membrane. It was noted that the ion permselectivity of nanopores array was changed after introducing nanoparticles. We initially considered that it may be related to the ion selectivity of the composite structure of nanoparticles and nanopores array.

Key words: nanopores array, concentration gradient, power generation, ion selectivity.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net