



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Advanced Water Science and Technology—Article

## 基于纳米孔渗透获取盐度梯度能量发电的可行性研究

王樟新<sup>a,b,c</sup>, Li Wang<sup>c</sup>, Menachem Elimelech<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Environmental and Ecological Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

<sup>b</sup> Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, China

<sup>c</sup> Department of Chemical and Environmental Engineering, Yale University, New Haven, CT 06511, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 September 2020

Revised 8 January 2021

Accepted 6 February 2021

Available online 24 April 2021

#### 关键词

纳米孔发电机

盐度梯度(蓝色)能量

功率密度

可提取比能

### 摘要

随着具有离子选择性纳米通道的新型材料的研发,一种获取盐度梯度(蓝色)能量的新技术被提出,即纳米孔发电机(NPG)。在本研究中,我们对膜片尺度和组件尺度的NPG运行的实际性能进行了全面分析。结果表明,虽然NPG膜片可以在理想条件下产生超高的功率密度,但由于浓度极化效应,实际运行中NPG膜片上产生的功率密度很难达到 $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。对于组件尺度的NPG运行,我们估算了功率密度和可提取比能(即使用单位总体积工作溶液可产生的能量),并基于浓度极化与高浓度溶液和低浓度溶液的混合程度之间的相互作用,阐明运行条件对这两个指标的影响。此外,我们还开发了一个用来评估NPG系统可行性的模型框架。结果表明,对于使用海水与河水的NPG系统,总可提取比能非常低(约 $0.1 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ ),且受到系统运行能耗的影响(特别是海水和河水溶液的汲取与预处理能耗)。总的来说,NPG系统产生的净可提取比能( $< 0.025 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ )和净功率密度( $< 0.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ )非常低。我们的研究重点指出了NPG在现实运行中存在极大的局限性,进而对NPG作为一种蓝色能量收集技术的可行性提出了质疑。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

为了满足全球能源需求的快速增长,减轻化石燃料燃烧对环境的影响,使用替代能源[1–2]生产可持续能源变得至关重要。作为一种有潜力的能源,盐度梯度能量(通常又称为蓝色能量)在过去的几十年里已经得到了广泛的研究[3–6]。这种蓝色能量本质上是两种具有不同盐度的溶液(如海水和河水)混合后释放出的自由能。据粗略估算,理论上全球海水和河水混合时产生的功率可达2 TW,约为目前全球能耗的10% [5,7]。

目前已经开发出了几种用来收集蓝色能量的工程系统[8]。迄今为止,被研究得最多的系统是缓压渗透(PRO),它首先使用半透膜将蓝色能量转化为机械能,然后使用水轮机将其转化为电能[1,9]。另一个已被充分研究的系统是反向电渗析(RED),直接从离子交换膜的盐度梯度中产生电[10–11]。然而,到目前为止,PRO和RED的实际应用都受到了限制,主要是由于现实应用中的系统规模远远超出了实验室研究中的膜片大小,从而导致了低功率密度[8]。第一个大规模PRO发电厂通过混合海水和河水[12]实现,其功率密度约为 $3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ;而一个使

\* Corresponding author.

E-mail address: [menachem.elimelech@yale.edu](mailto:menachem.elimelech@yale.edu) (M. Elimelech).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering*, 2022, 9(2): 51–60.

引用本文: Zhangxin Wang, Li Wang, Menachem Elimelech. Viability of Harvesting Salinity Gradient (Blue) Energy by Nanopore-Based Osmotic Power Generation, *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.09.011>

用浓盐水和苦咸水的中试 RED 发电厂的功率密度仅为  $1.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  [13]。重要的是，除了低功率密度外，PRO 和 RED 的可行性也受到了质疑，因为二者可产生的能量通常较低，并且在实际运行中还存在着显著的运行能耗[1,8-9]。

最近，具有离子选择性纳米通道的新型材料被提出用来获取蓝色能量[14-15]。这些材料，通常被称为纳米孔发电机（NPG），被证实单个纳米孔条件下有超高功率密度，有望突破 PRO 和 RED 运行中低功率密度的限制[16-23]。例如，根据单纳米孔实验结果的推测，基于氮化硼纳米管的 NPG 的功率密度可以达到  $4 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ，其中高盐度和低盐度溶液浓度分别为  $1000 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  [16]。同样，另一项研究声称，用单层二硫化钼制成的 NPG 可以获得  $10^6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  的超高功率密度，其中高盐度和低盐度溶液浓度分别为  $1000 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  [17]。在最近的一项研究中，利用核-环多环芳烃制备的一种单层纳米多孔膜片，在混合海水和河水时功率密度可达到  $67 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  [19]。

然而，到目前为止，所有关于 NPG 的研究都局限于在理想条件下使用单纳米孔或小型膜片进行的小尺度实验。在实际应用中，NPG 膜片的性能在很大程度上受到实际运行条件，如溶液的流体动力学和电阻的影响。此外，与 PRO 和 RED 一样，NPG 膜片的成功演示并不能保证大规模 NPG 系统实际实施的可行性，因为运行所需的能耗（如工作溶液的预处理和 NPG 模块的摩擦损耗）可能超过系统产生的能量。为了评估大规模 NPG 系统的实际可行性，必须研究具有现实运行和约束条件下组件尺度 NPG 的性能。此外，还有必要分析大规模系统在实际运行条件下的可提取能量效率。

在本研究中，我们系统评估了 NPG 从盐度梯度中获取蓝色能量的实际可行性。对膜片尺度以及组件尺度的 NPG 运行效果都进行了彻底的研究。膜片尺度的 NPG 分析表明，对于功率密度这一最相关的性能指标，无论膜材料的性质如何，其都会受到浓度极化的限制。在组件尺度的分析中，除了功率密度外，可提取比能（即由工作溶液总体积标准化得到的能量输出）是另一个重要的性能指标。我们研究了在实际运行条件下，运行条件对组件尺度 NPG 运行的功率密度和可提取比能的影响，并进一步指出，在实际运行中，由于存在预处理和泵送的运行能耗，NPG 的净可提取比能还会显著降低。最后，我们强调了在 NPG 系统实际应用中面临的艰巨挑战并质疑了该技术的整体可行性。

## 2. NPG 的工作原理

典型的 NPG 系统的工作原理如图 1 所示[14]。具体地，使用 NPG 膜分离两种盐度不同的工作溶液。由于 NPG 膜中的纳米孔带电，带有不同电荷离子优先从高盐度侧向低盐度侧迁移。离子的选择性迁移导致 NPG 膜上产生电位差，其可以通过能斯特方程来估计[4,24]：

$$\Delta E = S \frac{R_g T}{zF} \ln \frac{c_{H,m}}{c_{L,m}} \quad (1)$$

式中，离子选择性  $S$  被定义为阳离子和阴离子迁移数的差异（ $S=0$  表示无离子选择性， $S=1$  表示完全离子选择性）； $R_g$  为摩尔气体常量； $T$  为热力学温度； $z$  为离子价； $F$  为法拉第常量； $c_{H,m}$  和  $c_{L,m}$  分别为高盐度侧和低盐度侧膜表面的溶液浓度。

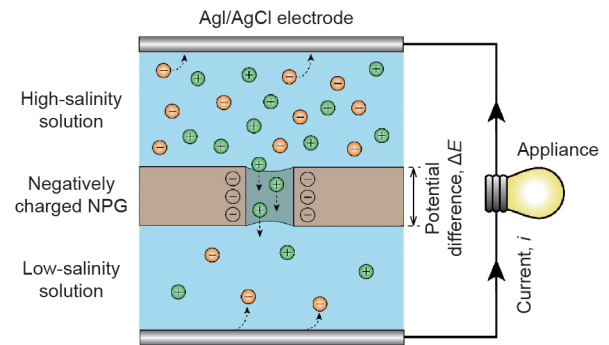


图 1. NPG 运行示意图。使用带负电荷的 NPG 分离高盐度和低盐度溶液。阳离子（绿色球体）可以在浓度梯度下通过 NPG 迁移，而阴离子（橙色球体）无法通过带负电孔进行迁移。通过阴阳离子的选择性迁移，NPG 上形成了电位差。在 NPG 的每侧各放置一个 Ag/AgCl 参比电极，即可实现闭合电路，并通过参比电极上的氧化还原反应产生电流。

为了在 NPG 膜上利用离子选择性迁移回收蓝色能量，使用了 Ag/AgCl 参比电极。Ag/AgCl 电极的氧化还原反应不仅能将离子选择性迁移转换为电流，还能够保持溶液的电中性。电极产生的电流驱动电荷，使系统成功回收蓝色能量。我们注意到，与 RED 类似，除了 Ag/AgCl 电极外，还可以使用具有其他可逆氧化还原对的电极（如  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ）运行 NPG [5,25]。

## 3. 试片尺寸 NPG 的性能

### 3.1. 理想实验条件下 NPG 的最大功率密度

在大多数 NPG 研究中，实验是利用小的 NPG 膜片完成的，且溶液被持续搅拌。在这种情况下，最大功率密度计算如下：

$$\text{PD}_{\max} = \frac{GS^2}{4} \left( \frac{R_g T}{zF} \ln \frac{c_{H,b}}{c_{L,b}} \right)^2 \quad (2)$$

式中,  $G$ 为NPG膜的离子电导;  $c_{H,b}$ 和 $c_{L,b}$ 分别为高盐度和低盐度溶液浓度(详细推导见附录A中的第S1节)。

基于等式(2)的方法,在给定高盐度和低盐度溶液的条件下,可以通过提高NPG膜的离子选择性和离子电导率来增强NPG的 $PD_{max}$ 。这一结论已在各种研究中得到证实,通过调整材料性能(如纳米孔尺寸、膜厚度和表面官能团等),显著提高了NPG膜的离子选择性和离子电导率,从而显著提高了 $PD_{max}$ [16–17,22,26–27]。然而,需要强调的是,等式(2)只适用于溶液被持续搅拌的场景,而这种场景只能存在于膜片尺度NPG实验。

### 3.2. 浓差极化存在条件下膜性能对最大功率密度的影响

在实际的NPG应用中,新鲜的溶液需要通过在系统中不断流动进行补充,因而膜表面会形成一个流动的边界层。溶液和NPG膜中不同的离子迁移率造成了跨边界层的浓度梯度[图2(a)],即浓差极化(CP)[28–31]。因为浓差极化改变了膜表面的溶液浓度,影响了NPG的电

位差 $\Delta E$ [等式(1)],从而对NPG运行 $PD_{max}$ 造成了显著影响[等式(2)]。

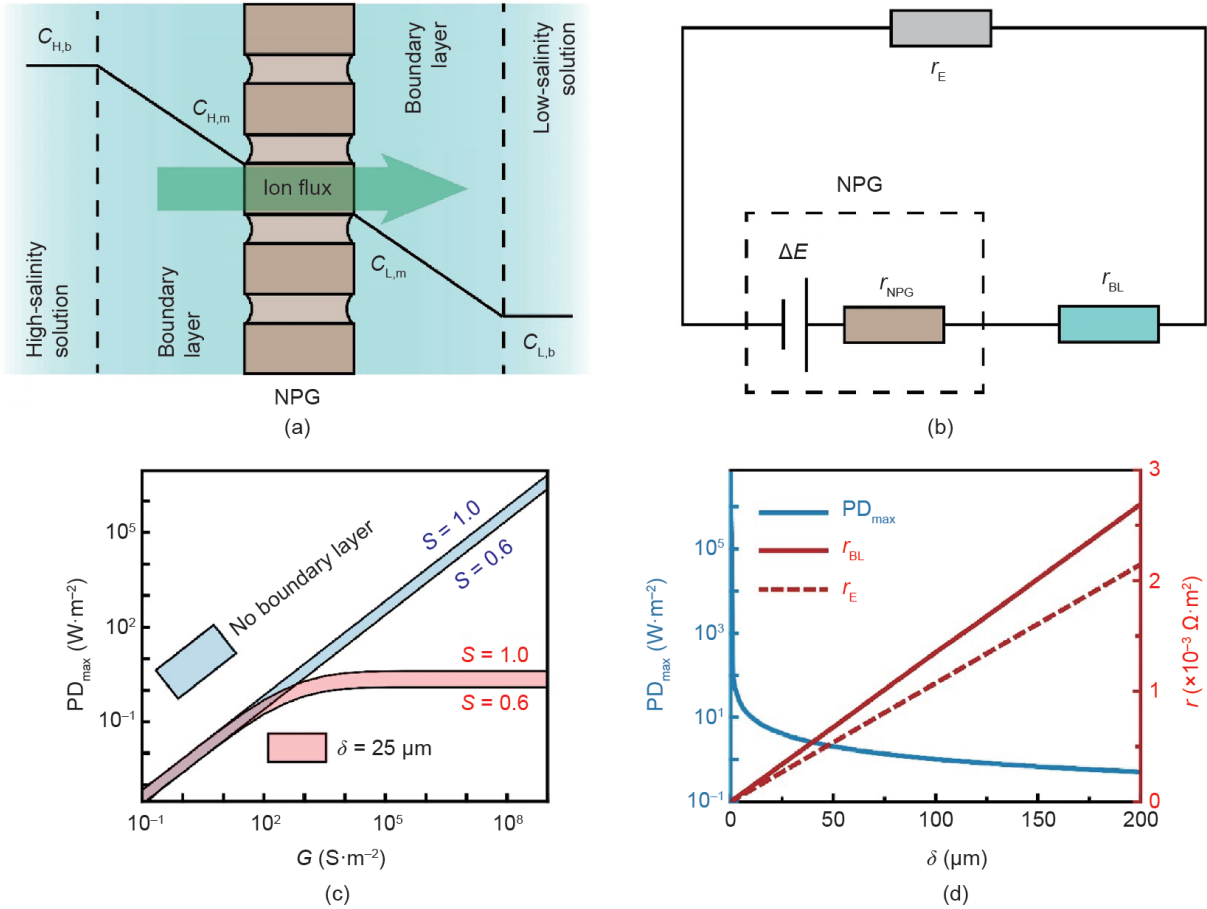
为了量化浓差极化的影响,图2(b)展示了一个实际NPG系统的等效电路,其中浓差极化效应可以被视为来自边界层的电阻 $r_{BL}$ 。基于图2(a)和(b)中显示的信息,具有浓差极化的NPG运行中的电流密度 $i$ 计算如下:

$$\frac{iF}{R_g T} \left( \frac{1}{G} + r_E \right) = S \ln \left( \frac{c_{H,b} - \frac{i\delta_H D_1}{4F \cdot S}}{c_{L,b} + \frac{i\delta_L D_1}{4F \cdot S}} \right) - \frac{D_2}{D_1} \left[ \ln \left( \frac{c_{H,b}}{c_{H,b} - \frac{i\delta_H D_1}{4F \cdot S}} \right) + \ln \left( \frac{c_{L,b} + \frac{i\delta_L D_1}{4F \cdot S}}{c_{L,b}} \right) \right] \quad (3a)$$

$$D_1 = \frac{S+1}{D_+} + \frac{1-S}{D_-} \quad (3b)$$

$$D_2 = \frac{S+1}{D_+} - \frac{1-S}{D_-} \quad (3c)$$

式中,  $r_E$ 为外部负载电阻;  $\delta$ 为边界层厚度,其下标H或L



**图2.** 浓差极化对NPG膜最大功率密度 $PD_{max}$ 的影响。(a)跨NPG膜的浓差极化示意图。(b)NPG系统的等效电路。 $\Delta E$ 表示NPG膜上的电位差;  $r_{NPG}$ 、 $r_{BL}$ 和 $r_E$ 分别表示NPG膜的等效电阻、边界层等效电阻和外部电阻。(c) $PD_{max}$ 随着膜离子电导 $G$ 变化的趋势。蓝色区域表示不存在浓差极化的情况,红色区域表示存在浓差极化的情况。在每个区域,膜离子选择性 $S$ 的范围从0.6(下限)到1.0(上限)。假设边界层厚度为25 $\mu\text{m}$ 。(d) $PD_{max}$ (左纵轴)、边界层对应的等效电阻 $r_{BL}$ 和外部荷载 $r_E$ (右纵轴)随 $\delta$ 的变化。实心和空心红色曲线分别表示 $r_{BL}$ 和 $r_E$ 。计算结果显示, $G$ 和 $S$ 分别设置为 $10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-2}$ 和1;高盐度和低盐度溶液的浓度 $c_{H,b}$ 和 $c_{L,b}$ 分别保持在 $600 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;溶液温度 $T$ 固定在298 K。

分别表示膜的高盐度或低盐度溶液侧； $D_+$ 和 $D_-$ 分别为阳离子和阴离子在溶液中的扩散系数； $D_1$ 和 $D_2$ 分别为由 $S$ 、 $D_+$ 和 $D_-$ 确定的输运参数（详细推导见附录A中的第S2节）。

功率密度PD可以计算为：

$$PD = i^2 r_E \quad (4)$$

对于给定的溶液浓度，可以根据等式（3）和等式（4）得到相应的 $PD_{\max}$ 和 $r_{BL}$ 值（详细推导见附录A中的第S2节）。

假设 $c_{H,b}$ 和 $c_{L,b}$ 分别为 $600 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即海水和河水的典型浓度，理想条件下（无边界层）和实际情况中（ $\delta=25 \text{ } \mu\text{m}$ ）NPG运行时 $PD_{\max}$ 对膜性能（即 $S$ 和 $G$ ）的依赖关系如图2（c）所示。在这两种情况下， $PD_{\max}$ 随着 $S$ 的增加而增加，因为 $\Delta E$ 随着 $S$ 的增加而增加[等式（1）]，而较大的 $\Delta E$ 总是发电的首选。与 $S$ 不同， $G$ 对 $PD_{\max}$ 的影响是显著的。在理想条件下（即没有边界层的理想流体动力学条件）， $PD_{\max}$ 随 $G$ 线性增加，而在实际情况中（即存在浓度极化的情况），一旦 $G$ 超过一定值， $PD_{\max}$ 就会达到一个平台。根据等式（2），对于理想的NPG运行，系统的电阻由 $G$ 和 $r_E$ 决定，并与 $G$ 成正比。相比之下，在实际的NPG运行中，除了 $G$ 和 $r_E$ 外， $r_{BL}$ 也对系统的整体电阻有贡献[图2（b）]，且可以通过比较 $r_{BL}$ 和 $G$ 的相对贡献来阐明其 $PD_{\max}$ 对 $G$ 的依赖性。当 $r_{BL} \ll 1/G$ （即 $G < 10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-2}$ ）时，实际的NPG运行与理想的NPG运行相似，因为浓差极化可以忽略不计，此时 $PD_{\max}$ 随 $G$ 线性增加[等式（2）]。随着 $G$ 不断增加，当 $r_{BL}$ 与 $1/G$ 相当时， $PD_{\max}$ 随 $G$ 的增加不再是线性的[即等式（2）不成立]，因为 $\Delta E$ 随跨越边界层的电位显著下降而下降。一旦 $r_{BL} \gg 1/G$ （即 $G > 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-2}$ ），NPG系统的电阻由边界层主导，因此不能随着 $G$ 的增加而进一步增强。

根据图2（c），假设理想的NPG膜拥有 $10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-2}$ 的超高 $G$ 值、完美的离子选择性（ $S$ 为1），在实际的NPG系统中（假设 $\delta = 25 \text{ } \mu\text{m}$ ）， $PD_{\max}$ 只能达到约 $4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。这意味着实际的NPG系统运行效果远差于理想情况下NPG运行的运行效果（ $PD_{\max}$ 约为 $10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ）。这一重要的比较表明，在实际的NPG系统中，超高 $G$ 值的新材料对系统性能的改进受到浓差极化极大的限制。我们注意到，商品化的离子交换膜（IEM）的典型 $G$ 值范围为 $900 \sim 1.4 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-2}$  [32–33]。从图2（c）可以看出，一旦 $G$ 达到 $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-2}$ ， $PD_{\max}$ 并不会随着 $G$ 的进一步增加而增大。因此，对于实际的NPG系统，使用新型NPG膜得到的功率密度并不一定优于使用IEM膜得到的功率密度。

为了进一步研究浓差极化对 $PD_{\max}$ 的影响。这时，我们假设了一个高性能的NPG膜（ $G$ 为 $10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-2}$ ， $S$ 为1）。这

种具有超高离子电导率和完美选择性的膜，是目前高性能新型材料[17]的代表，并被贯穿使用于本研究。如图2（d）所示， $PD_{\max}$ 随 $\delta$ 增加而减少，这是由于 $r_{BL}$ 是随 $\delta$ 增加而增加的。根据我们之前的讨论[图2（c）]，在膜的 $G$ 值足够大时，NPG系统的总电阻是由 $r_{BL}$ 和 $r_E$ 决定的。 $r_{BL}$ 越大， $\Delta E$ 就越小，从而导致 $PD_{\max}$ 减少。

### 3.3. 浓差极化存在条件下溶液浓度对最大功率密度的影响

NPG系统使用不同浓度溶液时产生的 $PD_{\max}$ 也受到浓度极化的影响。如图3（a）所示，给定 $c_{L,b}$ ， $PD_{\max}$ 随 $c_{H,b}$ 增加。这种趋势可以用 $PD_{\max}$ 和 $\Delta E$ 之间的关系来解释[等式（1）和等式（2）]；基于能斯特方程， $c_{H,b}$ 增高会使得 $\Delta E$ 升高，从而导致 $PD_{\max}$ 更大。然而， $\Delta E$ 和 $PD_{\max}$ 之间的相关性不能用来解释 $PD_{\max}$ 随 $c_{L,b}$ 的变化[图3（b）]。 $\Delta E$ 随 $c_{L,b}$ 增加而减小， $PD_{\max}$ 则随 $c_{L,b}$ 增加先增加，而后减小。 $PD_{\max}$ 随 $c_{L,b}$ 的变化趋势可以用 $r_{BL}$ 随 $c_{L,b}$ 的变化来解释。随着 $c_{L,b}$ 增加， $r_{BL}$ 减少[图3（c）]；因此， $\Delta E$ 和 $r_{BL}$ 之间的相互作用使 $PD_{\max}$ 呈一个关于 $c_{L,b}$ 的非单调函数。我们还注意到，在 $r_{BL}$ 对 $PD_{\max}$ 的影响方面， $c_{L,b}$ 比 $c_{H,b}$ 更显著，因为溶液的电阻与溶液浓度[4,34]成反比。因此，整个边界层的电阻 $r_{BL}$ 主要是低盐度侧边界层的电阻 $r_{BLl}$  [图3（c），右轴]。在电渗析中也观察到类似的现象，其中电流密度受限于低盐度溶液边界层的电阻[35]。因此，我们得出结论，在实际的NPG运行中，浓差极化起着至关重要的作用，且 $PD_{\max}$ 主要是由低盐度溶液的浓度决定的，而该溶液在蓝色能量回收过程中通常被认为是相对稀缺的水源（如河水）。

## 4. 组件尺度NPG的性能

### 4.1. NPG运行的可提取比能

由于NPG的目的是用两种不同盐度的溶液产生能量，除了PD之外，可提取比能SEE是NPG运行的另一个重要性能指标。根据定义，SEE是由单位总体积低盐度和高盐度溶液产生的能量。混合两种不同盐度溶液的SEE理论最大值由混合时的吉布斯自由能 $\Delta G_{\text{mix}}$ 决定[5,36]：

$$\Delta G_{\text{mix}} = \nu R_g T \left[ c_M \ln(c_M) - f_H c_H \ln(c_H) - (1 - f_H) c_L \ln(c_L) \right] \quad (5)$$

式中， $\nu$ 为溶质的范特霍夫因子（完全解离的单价盐，如氯化钠 $\nu=2$ ）； $c_M$ 为完全混合后的溶液摩尔浓度； $c_H$ 和 $c_L$ 分别为高盐度和低盐度溶液的摩尔浓度； $f_H$ 是高盐度溶液与总溶液的体积比。

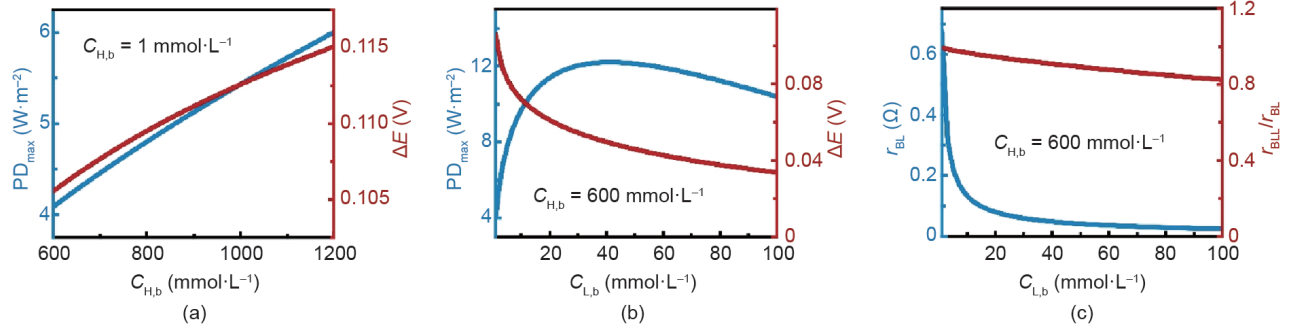


图3. 在不同的溶液浓度下, NPG膜的最大功率密度 $PD_{\max}$ 。(a)  $PD_{\max}$  (左纵轴)和相应的跨膜电位 $\Delta E$  (右纵轴)随高盐度溶液浓度 ( $c_{H,b}$ )变化的趋势。低盐度溶液浓度 ( $c_{L,b}$ )被假设为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(b)  $PD_{\max}$  (左纵轴)和相应的 $\Delta E$  (右纵轴)随 $c_{L,b}$ 变化的趋势,  $c_{H,b}$ 被假设为 $600 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(c) (b)图中NPG系统对应的电阻值。蓝色曲线 (左垂直轴)表示边界层中的总电阻 $r_{BL}$ 。红色曲线 (红色垂直轴)表示低盐度溶液边界层中的电阻 $r_{BLL}$ 与 $r_{BL}$ 的比值。计算过程中采用了以下条件: 边界层厚度为 $25 \mu\text{m}$ , 负电荷膜, 膜离子电导和选择性分别为 $10^8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-2}$ 和1, 温度为 $298 \text{ K}$ 。

在理想的NPG系统中, 使用的是单一带负 (或正) 电荷的NPG膜, 因此只有阳离子 (或阴离子) 可以在混合过程中通过膜孔 (即 $v=1$ )。因此, 使用单价盐 (如氯化钠) 的NPG系统产生的SEE最大值可以从等式 (6) 中计算出来:

$$SEE_{\max} = R_g T \left[ c_M \ln(c_M) - f_H c_H \ln(c_H) - (1 - f_H) c_L \ln(c_L) \right] \quad (6)$$

然而, 在实际的NPG运行中, 即使使用的是高性能NPG膜, 由于浓差极化和溶液的不完全混合, 也不能完全获得 $SEE_{\max}$ 。除了膜性能外, NPG系统实际产生的SEE还会受到运行条件 (如尺寸、负载电阻和溶液流量) 的显著影响, 这些运行条件能够决定边界层的厚度和溶液的混合程度。

#### 4.2. 模块尺寸 (膜面积) 对模块规模NPG运行的影响

与膜片尺度的实验不同, 实际的NPG系统需要大量具有较大膜面积的膜组件, 从而可以通过高盐度和低盐度溶液的混合来获得能量。为了评估实际NPG系统的可行性, 我们使用共流和逆流运行模式进行了组件尺度的分析 (详细计算见附录A中的第S3和S4节) [37–39]。简单地说, NPG系统的SEE可以通过 $\Delta E$ 对离子传输的电荷 $\phi_H F dc_H$ 积分得到 [等同于附录A中的等式 (S29)]:

$$SEE = \phi_H F \int_0^{\Delta c_H} \Delta E dc_H \quad (7)$$

式中,  $\Delta c_H$  为模块进出口之间高盐度溶液的浓度变化;  $\phi_H$  为高盐度溶液的流量占比。

根据SEE, PD可以计算为:

$$PD = SEE \frac{Q_H + Q_L}{A} \quad (8)$$

式中,  $Q_H$  和  $Q_L$  分别为高盐度和低盐度溶液的流量;  $A$  为总膜面积。

如图4 (a) 和 (b) 所示, 对于组件尺度的NPG系统, 在两种运行模式下, 功率密度 (PD) 都随组件尺寸 (膜面积 $A$ ) 的增加而减小。这一观察结果可以用组件中溶液的浓度分布来解释 [图4 (c) 和 (d)]。随着 $A$  的增大, 更多的离子会穿过膜, 从而导致组件内高盐度和低盐度溶液之间的浓度差降低。浓度差的降低使沿组件的跨膜电位差减小 [等式 (1)], 从而导致PD减少。基于以上分析, 组件尺度NPG系统产生的PD将比膜片尺度NPG实验产生的PD进一步降低。

在共流运行模式中, SEE随着 $A$  的增加而增加 [图4 (a)], 因为更大的 $A$  允许更多的离子跨膜迁移, 导致两种溶液的混合程度增加 [图4 (c)], 从而得到更大的SEE。在逆流运行模式中, 随着 $A$  的增加, SEE先增后减 [图4 (b)]。从图4 (d) 可以看出, 随着 $A$  的增加, 高盐度溶液的出口浓度降低, 低盐度溶液的出口浓度升高。随着 $A$  从 $10 \text{ m}^2$  增加到 $25 \text{ m}^2$ , 两种溶液的出口浓度越来越接近, 表明溶液的混合程度越来越高, 从而得到更大的SEE。随着 $A$  的进一步增加 (即从 $25 \text{ m}^2$  增加到 $50 \text{ m}^2$ ), 高盐度溶液的出口浓度甚至低于低盐度溶液, 导致两种溶液开始“分离”而不是混合。从热力学的角度来看, 这种额外的“分离”会消耗能量, 从而导致SEE的减少。在组件尺度NPG系统中, 为了避免减少SEE的额外“分离”, 本研究的剩余部分将使用共流运行模式。

一般来说, 对于组件尺度的NPG系统, 随着 $A$  的改变, PD和SEE之间存在着一种权衡关系。如上所述,  $A$  的增加会导致溶液的混合程度增加。一方面, 更高的溶液混合程度会产生更大的混合吉布斯自由能, 从而使SEE更大。另一方面, 更高的溶液混合程度减少了组件中溶液之间的浓度差, 减小了离子迁移的驱动力, 从而导致PD变小。因此, 为了在组件尺度的NPG系统中同时获得较大的SEE和PD, 需要对组件的大小进行优化。

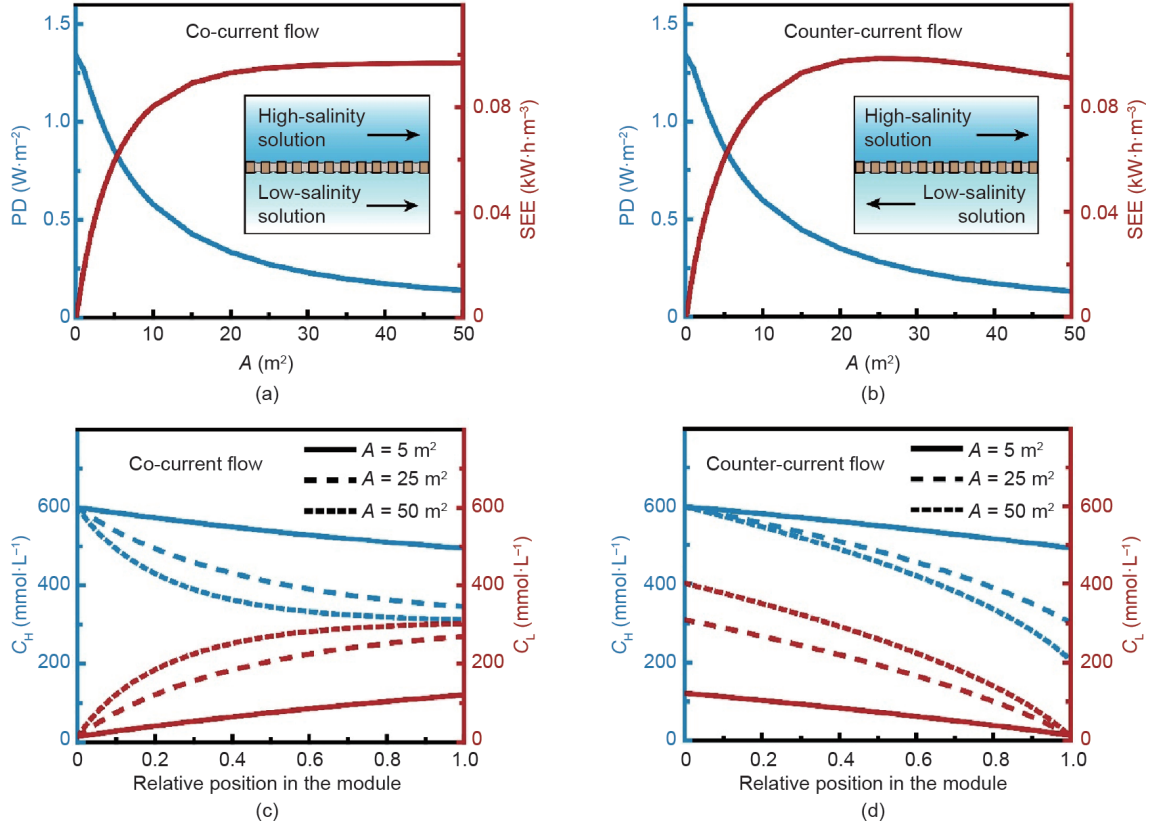


图4. 具有不同膜面积的组件尺度NPG系统性能。在共流 (a) 和逆流 (b) 运行模式下, NPG系统功率密度PD (左纵轴) 和可提取比能SEE (右纵轴) 随膜面积 $A$ 的变化趋势。共流和逆流运行模式的示意图分别如 (a) 和 (b) 内的插图所示。在共流 (c) 和逆流 (d) 运行模式下, 不同 $A$ 的膜组件内的浓度分布。在 (c) 和 (d) 中, 实线、虚线和点线分别表示 $A$ 为 $5\text{ m}^2$ 、 $25\text{ m}^2$ 和 $50\text{ m}^2$ 时的高盐度 $c_H$  (左纵轴) 和低盐度 $c_L$  (右纵轴) 溶液的浓度分布。计算过程中采用了以下条件: 共流运行模式, 负电荷膜, 膜离子电导和选择性分别为 $10^8\text{ S}\cdot\text{m}^{-2}$ 和1, 高盐度和低盐度溶液的初始浓度分别为 $600\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 负载电阻为 $0.002\ \Omega\cdot\text{m}^2$ , 高盐度和低盐度溶液的流量为 $0.6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 膜通道宽度和高度分别为 $1\text{ m}$ 和 $1\text{ mm}$ , 温度为 $298\text{ K}$ 。

#### 4.3. 负载电阻对组件尺度NPG系统的影响

由于蓝色能量是由负载电阻收集的, 因此NPG系统的性能明显受到负载电阻 $r_E$ 的影响。图5 (a) 显示, 在组件尺度的NPG系统中, 给定膜面积和溶液流量, 随着 $r_E$ 的增加, PD和SEE均先增后减。事实上, 基于等式 (8),

在这种情况下, PD与SEE成正比。因此, PD与 $r_E$ 的关系可以用SEE与 $r_E$ 的关系来阐明。

为了确定 $r_E$ 对SEE的影响, 通过绘制电动势电压 $E$ 来说明组件尺度NPG系统的比能。在给定 $r$ 的情况下,  $E$ 取决于有多少离子渗透过膜 [图5 (b)]。如图5 (b) 所示,

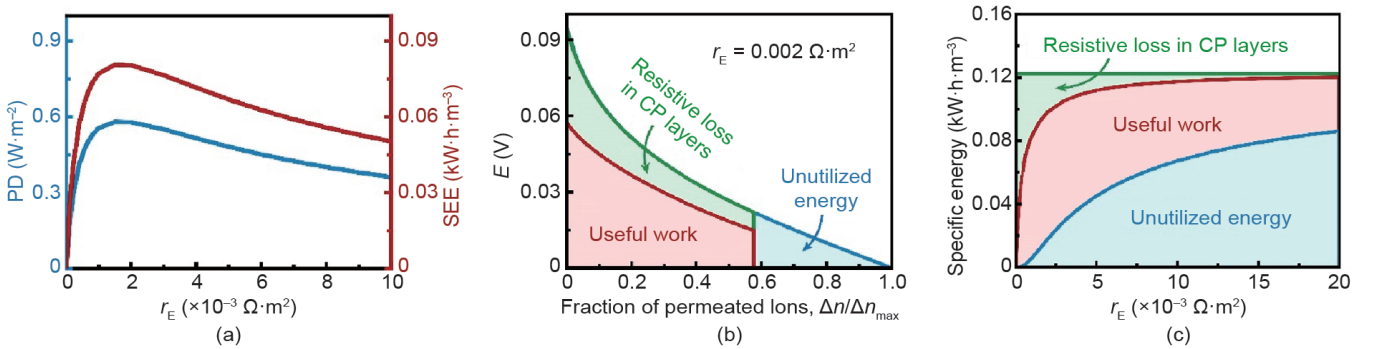


图5. 具有不同负载电阻的组件尺度的NPG性能。(a) 功率密度PD (左纵轴) 和可提取比能SEE (右纵轴) 随着负载电阻 $r_E$ 的变化趋势。(b) 在 $r_E = 0.002\ \Omega\cdot\text{m}^2$ 的组件尺度NPG系统中, 有用功 (红色区域)、CP层的能量损耗 (绿色区域) 和未利用能量 (蓝色区域)。纵轴为电动势, 它是离子渗透的驱动力。横轴表示离子渗透的进展 (已渗透的离子 $\Delta n$ 和所有可用于渗透的离子 $\Delta n_{\text{max}}$ 的比例表明了混合程度)。(c) 在组件尺度的NPG系统中, 比能分解随着 $r_E$ 的变化。绿色、红色和蓝色区域分别代表CP层的能量损耗、有用功和未利用能量。计算过程中采用了以下条件: 共流运行模式, 负电荷膜, 膜离子电导和选择性分别为 $10^8\text{ S}\cdot\text{m}^{-2}$ 和1, 膜面积为 $10\text{ m}^2$ , 初始高盐度和低盐度溶液浓度分别为 $600\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 高盐度和低盐度溶液流量为 $0.6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 膜通道宽度和高度分别为 $1\text{ m}$ 和 $1\text{ mm}$ , 温度为 $298\text{ K}$ 。

有用功（即SEE）通过等式（7）计算得出，并用红色区域表示。由于浓差极化效应，跨越边界层的电势下降（红绿曲线的 $E$ 的差值），即CP层引发的能量损耗，用绿色区域表示。此外，由于溶液不是完全混合的（即不是所有可用的离子都渗透过膜），因此运行中存在未利用能量，用蓝色区域表示。根据等式（6）可以算得，产生的有用功、CP层的能量损耗和未利用能量的总和等于 $SEE_{\max}$ 。

由于在给定溶液浓度和流量比的条件下[图5（b）和等式（6）]，最大可提取能量是固定的，故SEE与 $r_E$ 的关系可以通过CP层的能量损耗和未利用能量的变化来阐明[图5（c）]。根据等式（3）， $r_E$ 的增加会使NPG系统中的电流减少。由于电流是由离子携带的，电流减少就表明离子渗透通量减少。一方面，离子渗透通量的减少减轻了NPG运行中的CP效应，降低了CP层的电阻[图2（a）]，从而减少了电阻能量损失；另一方面，离子渗透通量减少表明溶液的不完全混合程度增加，从而导致未利用能量增加。由于CP层的能量损耗与未利用能量之间存在相互作用，

因此在组件尺度的NPG系统中存在一个实现最大SEE和PD的最优 $r_E$ 。

#### 4.4. 溶液流量对组件尺度NPG系统的影响

组件尺度NPG系统的性能也取决于溶液的流量。如图6（a）所示，PD随着高盐度和低盐度溶液流量的增加而增加，因为较高的流量削减了组件内膜两侧的边界层厚度，从而得到了更大的PD。相比之下，SEE则是流量的非单调函数。SEE与流量的关系可以用比能随流量的变化来解释。对于给定的溶液浓度和流量比，最大可提取能量是固定的[等式（6）]。较高的流量降低了边界层的厚度，从而使CP层的能量损耗降低[图6（b）]。然而，较高的流量也缩短了溶液在模块中的停留时间，减少了溶液的混合程度，从而增加了未利用能量[图6（b）]。考虑到CP层的能量损耗和未利用能量，需要对溶液流量进行优化，以获得组件尺度的NPG系统中的最大SEE。

除了流量外，溶液的流量比也决定了组件尺度NPG

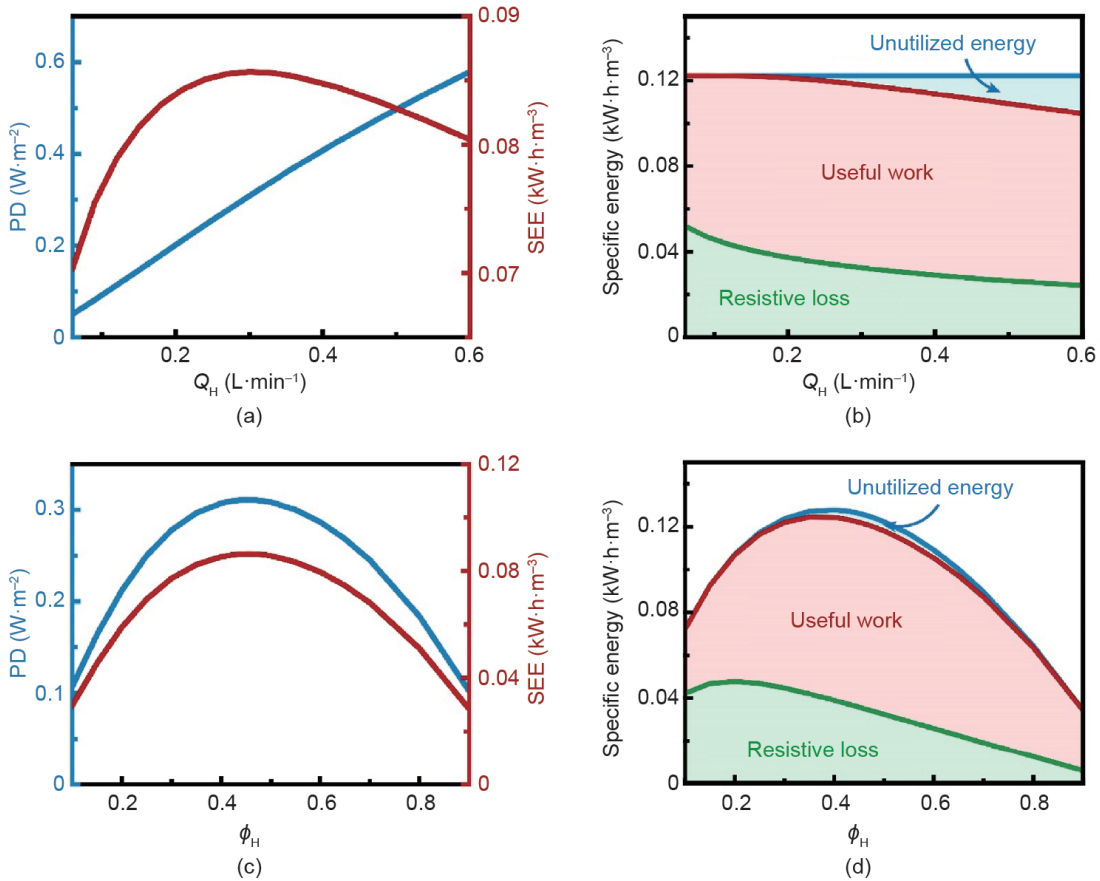


图6. 在不同溶液流量下，组件尺度NPG系统的性能。(a) 功率密度PD（左纵轴）和可提取比能SEE（右纵轴）随着高盐度溶液流量 $Q_H$ 的变化，低盐度溶液的流量 $Q_L$ 被假设与 $Q_H$ 相同。(b) 组件尺度NPG系统中的比能分解随着 $Q_H$ 的变化。(c) PD（左纵轴）和SEE（右纵轴）随着高盐度溶液流量分数 $\phi_H$ 的变化。高盐度溶液和低盐度溶液流量之和（即 $Q_H+Q_L$ ）设为 $0.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。(d) 组件尺度NPG系统中的比能分解随着 $\phi_H$ 的变化。在（b）和（d）中，绿色、红色和蓝色区域分别代表了CP层中的能量损耗、有用功和未利用能量。计算过程中采用了以下条件：共流运行模式，负电荷膜，膜离子电导和选择性分别为 $10^8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-2}$ 和1，膜面积为 $10 \text{ m}^2$ ，初始高盐度和低盐度溶液浓度分别为 $600 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，负载电阻为 $0.002 \text{ }\Omega\cdot\text{m}^2$ ，膜通道宽度和高度分别为1 m和1 mm，温度为298 K。

系统的性能。图6 (c) 显示, SEE和PD均随着 $\phi_H$ 的增加而先增后减。事实上, 基于等式(8), 在给定总流量和膜面积的条件下, PD与SEE成正比。因此, SEE和PD与 $\phi_H$ 的关系都可以用SEE随 $\phi_H$ 的变化来解释。从图6 (d) 中可以看出, SEE与 $\phi_H$ 的关系主要归因于最大可提取能量随 $\phi_H$ 的变化[等式(7)]。CP层中的能量损耗对SEE的影响也很小, 因为它也随着 $\phi_H$ 的增加而先增后减。此外, 由于未利用能量几乎不变, 其对SEE的影响可以忽略不计。因此, 由于 $\phi_H \approx 0.4$ 时最大可提取能量达到峰值[图6 (d)], 故 $\phi_H \approx 0.45$ 时组件尺度NPG系统的SEE和PD达到最大[图6 (c)]。

## 5. 使用海水和河水的NPG系统的实际分析

### 5.1. NPG系统中的运行能耗

实际NPG系统存在着不可避免的运行能耗。与实验室中使用的合成溶液不同, 实际NPG系统中使用的溶液需要经过耗能的预处理, 以避免膜污染和结垢问题[1,4,9,40–41]。此外, 当溶液在NPG膜组件中流动时, 还需要额外的能量来补充其压降[9,42]。

在此, 我们使用蓝色能量回收过程中最常见的水源, 即海水和河水, 量化了上述讨论的能耗对实际NPG系统性能的影响。根据以往的研究, 假设海水和河水的预处理比能耗 (SEC) 分别为 $0.1 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.05 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$  [43–45]。预处理过程中总的比能耗 (即单位总体积溶液预处理所需的能耗)  $\text{SEC}_{\text{PT}}$ 可估计为 (详细推导见附录A中的第S5节):

$$\text{SEC}_{\text{PT}} = 0.1\phi_H + 0.05(1 - \phi_H) \quad (9)$$

压降的SEC (即单位总体积溶液压降所需补充的能耗)  $\text{SEC}_{\text{PR}}$ , 可根据Darcy-Weisbach方程[46]进行计算 (详细推导见附录A的第S6节):

$$\text{SEC}_{\text{PR}} = \phi_H f_H \frac{\rho_H v_H^2}{2d_h} l + (1 - \phi_H) f_L \frac{\rho_L v_L^2}{2d_h} l \quad (10)$$

式中,  $\rho_H$ 和 $\rho_L$ 分别为高盐度和低盐度溶液的密度;  $v_H$ 和 $v_L$ 分别为在组件内高盐度和低盐度溶液的平均流速;  $d_h$ 是NPG膜组件中的通道的水力直径;  $f_H$ 和 $f_L$ 分别为高盐度和低盐度溶液的摩擦系数;  $l$ 是膜组件的长度。

### 5.2. NPG系统净可提取比能和功率密度

由于存在运行能耗, 与组件尺度NPG系统的SEE (即 $\text{SEE}_{\text{gross}}$ ) 相比, 净可提取比能 $\text{SEE}_{\text{net}}$ 在评估实际NPG系统的性能方面是更为贴切的性能指标 [1,9]。 $\text{SEE}_{\text{net}}$ 可根据 $\text{SEE}_{\text{gross}}$ 、 $\text{SEC}_{\text{PT}}$ 、 $\text{SEC}_{\text{PR}}$ 计算:

$$\text{SEE}_{\text{net}} = \text{SEE}_{\text{gross}} - \text{SEC}_{\text{PT}} - \text{SEC}_{\text{PR}} \quad (11)$$

具有不同大小 (即膜面积 $A$ ) 的NPG系统的比能如图7 (a) 所示。给定海水的流量分数 ( $\phi_H$ ),  $\text{SEC}_{\text{PT}}$ 与 $A$ 保持恒定, 这是因为溶液的预处理能耗与组件大小无关 [等式(9)]。 $\text{SEE}_{\text{gross}}$ 和 $\text{SEC}_{\text{PR}}$ 都随 $A$ 的增加而增加。如图3 (a) 所示,  $\text{SEE}_{\text{gross}}$ 的增加可以归因于更大的 $A$ 使得溶液的混合程度更高。一旦 $A$ 超过某一值,  $\text{SEE}_{\text{gross}}$ 就达到一个平台, 因为溶液几乎完全混合。相比之下,  $\text{SEC}_{\text{PR}}$ 随着 $A$ 线性增加 [等式(10)], 因为更大的 $A$ 总是会导致更多的摩擦损耗。

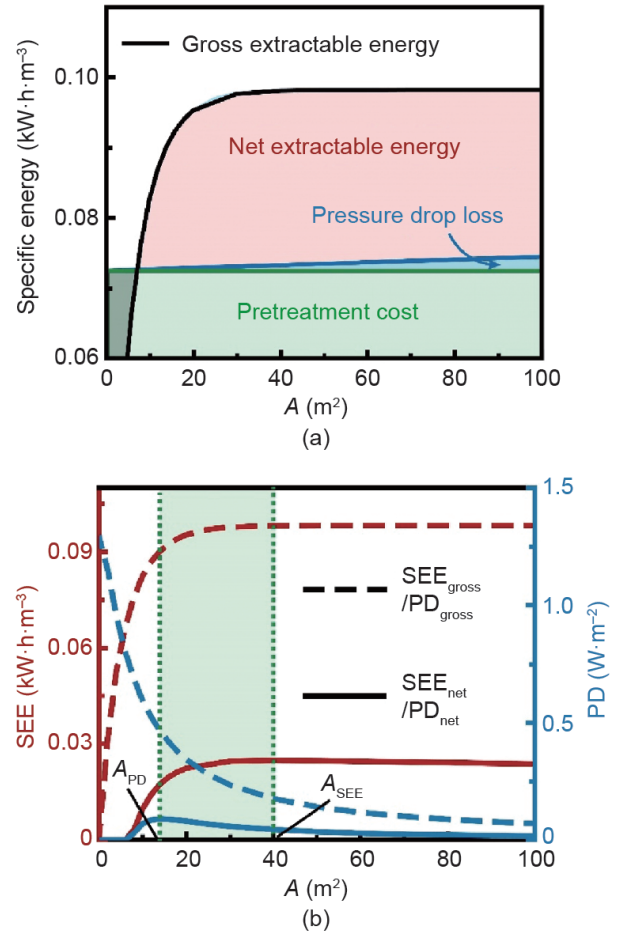


图7. 考虑实际存在的运行能耗的组件尺度NPG系统的性能。(a) 在具有不同组件尺寸 (或膜面积) 的NPG系统中, 净可提取比能计算的图解。黑色的曲线表示总的可提取比能 $\text{SEE}_{\text{gross}}$ 。净可提取比能 $\text{SEE}_{\text{net}}$  (红色区域) 是通过从 $\text{SEE}_{\text{gross}}$ 中减去溶液的预处理能耗 (绿色区域) 和组件中的压降损失 (蓝色区域) 获得的。灰色区域指的是负值 $\text{SEE}_{\text{net}}$ 。(b) 在实际的NPG系统中, 可提取比能 (左纵轴) 和功率密度PD (右纵轴) 随着组件尺寸 (膜面积 $A$ ) 的变化。实线表示 $\text{SEE}_{\text{net}}$ 和 $\text{PD}_{\text{net}}$ , 而虚线表示 $\text{SEE}_{\text{gross}}$ 和 $\text{PD}_{\text{gross}}$ 。 $A_{\text{PD}}$ 和 $A_{\text{SEE}}$ 分别表示最大化 $\text{PD}_{\text{net}}$ 和 $\text{SEE}_{\text{net}}$ 的最优 $A$ 值, 绿色区域表示实际NPG系统中 $A$ 的最优范围。计算过程中采用了以下条件: 共流运行条件, 负电荷膜, 膜离子电导和选择性分别为 $10^8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-2}$ 和1, 膜面积为 $10 \text{ m}^2$ , 海水和河水浓度分别为 $600 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 负载电阻为 $0.002 \Omega\cdot\text{m}^2$ , 海水和河水流量分别为 $0.54 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $0.66 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 海水和河水预处理能耗分别为 $0.1 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.05 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ , 膜通道宽度和高度分别为 $1 \text{ m}$ 和 $1 \text{ mm}$ , 温度为 $298 \text{ K}$ 。



具有不同 $A$ 的NPG系统的 $SEE_{net}$ 计算结果如图7(b)所示。对于一个较小的 $A$ (即 $A < 5 \text{ m}^2$ )， $SEC_{PT}$ 远远超过 $SEE_{gross}$ ，因而无法提取净能量，这表明一个小型NPG系统不能产能。一旦 $A$ 达到一定的值， $SEE_{gross}$ 超过 $SEC_{PT}$ ， $SEE_{net}$ 就可以得到一个正值，即NPG系统可以产生净能量，但后文也将提到，这一净能量值过低，并不具备经济实用性。随着 $A$ 的进一步增加，由于 $SEE_{gross}$ 和 $SEC_{PR}$ 之间存在相互作用，导致 $SEE_{net}$ 先增后减，这表明存在一个最优的组件大小 $A_{SEE}$ 能够实现NPG系统中 $SEE_{net}$ 的最大化。通过 $SEE_{net}$ 与净功率密度，也可以得到 $PD_{net}$ [等式(8)]。具有不同 $A$ 的NPG系统的 $PD_{net}$ 计算结果也如图7(b)所示。就像 $SEE_{net}$ 一样，只有当模块足够大时， $PD_{net}$ 才会达到正值，并随着 $A$ 的增加先增后减。然而，我们注意到最大化 $PD_{net}$ 的最优组件尺寸 $A_{PD}$ 与最大化 $SEE_{net}$ 的 $A_{SEE}$ 是不同的。基于前面的讨论[图4(a)]，这种差异可以归因于PD和SEE与 $A$ 之间的权衡关系。因此，对于一个实际的NPG系统，同时考虑 $SEE_{net}$ 和 $PD_{net}$ ，最佳的组件尺寸应该介于 $A_{SEE}$ 和 $A_{PD}$ 之间。

如图7(b)所示， $SEE_{net}$ 和 $PD_{net}$ 分别明显低于 $SEE_{gross}$ 和 $PD_{gross}$ 。具体来说， $SEE_{gross}$ 可以接近 $0.1 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ ，而 $SEE_{net}$ 的最大值低于 $0.025 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ ，表明在实际NPG系统中，运行能耗会显著影响产能(约75%)。同样地，虽然一个小型NPG膜片的 $PD_{gross}$ 可以达到超过 $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ，但在实际的NPG系统中 $PD_{net}$ 的最大值是低于 $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 的。这样低的 $PD_{net}$ 表明，即使NPG系统能够提取净能量，其所需的膜面积(即投资成本)必将巨大的。因此，由于 $SEE_{net}$ 和 $PD_{net}$ 均非常低，NPG混合海水和河水回收盐度梯度(蓝色)能量的可行性是非常值得怀疑的。

## 6. 结论

在这项研究中，我们评估了NPG作为一种盐度梯度(蓝色)能量回收技术的可行性。我们发现，由于存在浓差极化现象，实际NPG膜片产生的功率密度会比文献中根据单孔实验推导出的值(约 $10^6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ )小几个数量级。我们还对NPG系统进行了组件尺度的分析。在组件尺度的NPG分析中，我们计算了功率密度和可提取比能，并彻底阐明了运行条件对这两个性能指标的影响。此外，通过将净可提取比能和净功率密度作为性能指标，我们证实了实际NPG系统的可行性会明显受到预处理和压降的影响。其中，得到的 $SEE_{net}$ ( $< 0.025 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ )和 $PD_{net}$ ( $< 0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ )均极低，不足以进行经济的NPG发电。

值得注意的是，本研究重点阐述了膜性能和运行条件

对NPG系统的影响，而其他系统设计相关参数(如间隔通道厚度、电极位置和电极类型)的影响并未被提及。具体来说，我们的分析忽略了间隔通道和电极中的体积溶液的电阻，而这些电阻会进一步降低NPG的性能(即可提取能量和功率密度)。此外，我们假设NPG膜具有完美的离子选择性，并忽略了跨膜水通量，从而进一步高估了NPG的性能。值得注意的是，即便我们的分析结果明显高估了NPG的性能，这项技术仍然不能被认为是一种可行的技术。

除了我们的分析之外，NPG技术的实际应用还面临一些其他的挑战，如NPG膜的大规模生产制备和不可避免的污染问题。虽然我们没有在研究中对这些问题进行讨论，但它们很可能会进一步削弱NPG技术的可行性。

更为重要的是，NPG与RED有着相似的工作原理。而NPG和RED之间的一个显著区别在于所使用的膜的性质。与RED中使用的IEM相比，NPG膜的离子电导明显更大。然而，根据我们的分析(图2)，由于存在浓差极化现象，NPG产生的功率密度并不高于RED。RED和NPG之间的另一个主要区别是组件设计。RED中使用的是阳离子和阴离子IEM对，允许阳离子和阴离子完全混合以产生能量。然而，已有的NPG研究中仅使用一个带负电荷的NPG膜，只允许阳离子混合。这种独特的NPG配置导致NPG产生的最大可提取能量仅为RED的一半[等式(5)和等式(6)]，从而表明NPG在产能方面不如RED具有竞争力。值得强调的是，即使未来可以开发出带正电荷的NPG膜，并将其与带负电荷的NPG膜共同应用，NPG的最大可提取能量也仅仅与RED相当。由于NPG并不一定比RED更有效，所以其在蓝色能量回收方面的前景令人极为质疑。

## Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the Center for Enhanced Nanofluidic Transport (CENT), an Energy Frontier Research Center funded by the US Department of Energy, Office of Science, Basic Energy Sciences through Award No. DESC0019112.

## Compliance with ethics guidelines

Zhangxin Wang, Li Wang, and Menachem Elimelech declare that they have no conflict of interest or financial

conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.02.016>.

## References

- [1] Straub AP, Deshmukh A, Elimelech M. Pressure-retarded osmosis for power generation from salinity gradients: is it viable? *Energy Environ Sci* 2016;9(1):31–48.
- [2] Lin S, Straub AP, Elimelech M. Thermodynamic limits of extractable energy by pressure retarded osmosis. *Energy Environ Sci* 2014;7(8):2706–14.
- [3] Norman RS. Water salination: a source of energy. *Science* 1974;186(4161):350–2.
- [4] Yip NY, Vermaas DA, Nijmeijer K, Elimelech M. Thermodynamic, energy efficiency, and power density analysis of reverse electrodialysis power generation with natural salinity gradients. *Environ Sci Technol* 2014;48(9):4925–36.
- [5] Yip NY, Elimelech M. Thermodynamic and energy efficiency analysis of power generation from natural salinity gradients by pressure retarded osmosis. *Environ Sci Technol* 2012;46(9):5230–9.
- [6] Graf M, Lihter M, Unuchek D, Sarathy A, Leburton JP, Kis A, et al. Light-enhanced blue energy generation using MoS<sub>2</sub> nanopores. *Joule* 2019;3(6):1549–64.
- [7] Yip NY, Elimelech M. Performance limiting effects in power generation from salinity gradients by pressure retarded osmosis. *Environ Sci Technol* 2011;45(23):10273–82.
- [8] Yip NY, Brogioli D, Hamelers HVM, Nijmeijer K. Salinity gradients for sustainable energy: primer, progress, and prospects. *Environ Sci Technol* 2016;50(22):12072–94.
- [9] Wang ZX, Hou DY, Lin SH. Gross vs. net energy: Towards a rational framework for assessing the practical viability of pressure retarded osmosis. *J Membr Sci* 2016;503:132–47.
- [10] Ramon GZ, Feinberg BJ, Hoek EMV. Membrane-based production of salinity-gradient power. *Energy Environ Sci* 2011;4(11):4423–4434.
- [11] Post JW, Hamelers HVM, Buisman CJN. Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system. *Environ Sci Technol* 2008;42(15):5785–90.
- [12] Skilhagen SE, Dugstad JE, Aaberg RJ. Osmotic power—power production based on the osmotic pressure difference between waters with varying salt gradients. *Desalination* 2008;220(1–3):476–82.
- [13] Tedesco M, Scalici C, Vaccari D, Cipollina A, Tamburini A, Micale G. Performance of the first reverse electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines. *J Membr Sci* 2016;500:33–45.
- [14] Macha M, Marion S, Nandigana VVR, Radenovic A. 2D materials as an emerging platform for nanopore-based power generation. *Nat Rev Mater* 2019;4(9):588–605.
- [15] Siria A, Bocquet ML, Bocquet L. New avenues for the large-scale harvesting of blue energy. *Nat Rev Chem* 2017;1:0091.
- [16] Siria A, Poncharal P, Bianco AL, Fulcrand R, Blase X, Purcell ST, et al. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature* 2013;494(7438):455–8.
- [17] Feng J, Graf M, Liu K, Ovchinnikov D, Dumcenco D, Heiranian M, et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> nanopores as nanopower generators. *Nature* 2016;536(7615):197–200.
- [18] Hong S, Ming F, Shi Y, Li R, Kim IS, Tang CYY, et al. Two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene membranes as nanofluidic osmotic power generators. *ACS Nano* 2019;13(8):8917–25.
- [19] Liu X, He M, Calvani D, Qi H, Gupta KBSS, de Groot HJM, et al. Power generation by reverse electrodialysis in a single-layer nanoporous membrane made from core-rim polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nat Nanotechnol* 2020;15(4):307–12.
- [20] Chen J, Xin W, Kong XY, Qian Y, Zhao X, Chen W, et al. Ultrathin and robust silk fibroin membrane for high-performance osmotic energy conversion. *ACS Energy Lett* 2020;5(3):742–8.
- [21] Guo W, Cao L, Xia J, Nie FQ, Ma W, Xue J, et al. Energy harvesting with single-ion-selective nanopores: a concentration-gradient-driven nanofluidic power source. *Adv Funct Mater* 2010;20(8):1339–44.
- [22] Zhang Z, Sui X, Li P, Xie G, Kong XY, Xiao K, et al. Ultrathin and ion-selective Janus membranes for high-performance osmotic energy conversion. *J Am Chem Soc* 2017;139(26):8905–14.
- [23] Cheng H, Zhou Y, Feng Y, Geng W, Liu Q, Guo W, et al. Electrokinetic energy conversion in self-assembled 2D nanofluidic channels with Janus nanobuilding blocks. *Adv Mater* 2017;29(23):1700177.
- [24] Kim DK, Duan CH, Chen YF, Majumdar A. Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-selective nanochannels. *Microfluid Nanofluidics* 2010;9(6):1215–24.
- [25] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: evaluation of suitable electrode systems. *J Appl Electrochem* 2010;40(8):1461–74.
- [26] Zhang Z, Yang S, Zhang P, Zhang J, Chen G, Feng X. Mechanically strong MXene/Kevlar nanofiber composite membranes as high-performance nanofluidic osmotic power generators. *Nat Commun* 2019;10(1):2920.
- [27] Zhang Z, Kong XY, Xiao K, Liu Q, Xie G, Li P, et al. Engineered asymmetric heterogeneous membrane: a concentration-gradient-driven energy harvesting device. *J Am Chem Soc* 2015;137(46):14765–72.
- [28] Długołęcki P, Gambier A, Nijmeijer K, Wessling M. Practical potential of reverse electrodialysis as process for sustainable energy generation. *Environ Sci Technol* 2009;43(17):6888–94.
- [29] Długołęcki P, Dabrowska J, Nijmeijer K, Wessling M. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis. *J Membr Sci* 2010;347(1–2):101–7.
- [30] Gurreri L, Tamburini A, Cipollina A, Micale G, Ciofalo M. CFD prediction of concentration polarization phenomena in spacer-filled channels for reverse electrodialysis. *J Membr Sci* 2014;468:133–48.
- [31] Patel SK, Ritt CL, Deshmukh A, Wang ZX, Qin MH, Epsztein R, et al. The relative insignificance of advanced materials in enhancing the energy efficiency of desalination technologies. *Energy Environ Sci* 2020;13(6):1694–710.
- [32] Długołęcki P, Nijmeijer K, Metz S, Wessling M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *J Membr Sci* 2008;319(1–2):214–22.
- [33] Güler E, Elizen R, Vermaas DA, Saakes M, Nijmeijer K. Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *J Membr Sci* 2013;446:266–76.
- [34] Robinson RA, Stokes RH. *Electrolyte Solutions. The measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes.* 2nd ed. London: Butterworths; 1959.
- [35] Lee HJ, Strathmann H, Moon SH. Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity. *Desalination* 2006;190(1–3):43–50.
- [36] Wang L, Biesheuvel PM, Lin S. Reversible thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization with modified Donnan model. *J Colloid Interface Sci* 2018;512:522–8.
- [37] Feinberg BJ, Ramon GZ, Hoek EMV. Scale-up characteristics of membrane-based salinity-gradient power production. *J Membr Sci* 2015;476:311–20.
- [38] Kim KS, Ryoo W, Chun MS, Chung GY. Simulation of enhanced power generation by reverse electrodialysis stack module in serial configuration. *Desalination* 2013;318:79–87.
- [39] Long R, Li B, Liu Z, Liu W. Performance analysis of reverse electrodialysis stacks: channel geometry and flow rate optimization. *Energy* 2018;158:427–36.
- [40] Thelin WR, Sivertsen E, Holt T, Brekke G. Natural organic matter fouling in pressure retarded osmosis. *J Membr Sci* 2013;438:46–56.
- [41] Wang L, Wang Z, Patel SK, Lin S, Elimelech M. Nanopore-based power generation from salinity gradient: Why it is not viable. *ACS Nano* 2021. In press.
- [42] Kim YC, Kim Y, Oh D, Lee KH. Experimental investigation of a spiral-wound pressure-retarded osmosis membrane module for osmotic power generation. *Environ Sci Technol* 2013;47(6):2966–73.
- [43] Fritzmann C, Lowenberg J, Wintgens T, Melin T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 2007;216(1–3):1–76.
- [44] Seawater desalination power consumption [Internet]. Arlington, VA: WaterReuse Association Desalination Committee; 2011 Nov [cited 2020 Sep 22]. Available from: [http://www.tiburounaguayelectricidad.com/Power\\_Consumption\\_White\\_Paper.pdf](http://www.tiburounaguayelectricidad.com/Power_Consumption_White_Paper.pdf).
- [45] Plappally AK, Lienhard V JH. Energy requirements for water production, treatment, use, and disposal. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16(7):4818–48.
- [46] Chanson H. 2-Fundamentals of open channel flows. In: H. Chanson H, editor. *Environmental hydraulics of open channel flows.* Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann; 2004. p. 11–34.