

中图分类号: TQ028

单位代码: 10425

学 号: Z19140007



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

二维支撑离子液体膜 CO₂ 分离性能的分子模拟研究

Molecular Simulation Study on CO₂ Separation performance of
Two-dimensional Supported Ionic Liquid Membrane

工程领域: 材料工程

研究方向: 能源新材料技术与应用

作者姓名: 万 挺

指导教师: 燕友果 教授

二〇二二年五月

中图分类号：TQ028

单位代码：10425

学 号：Z19140007



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

二维支撑离子液体膜 CO₂ 分离性能的分子模拟研究

Molecular Simulation Study on CO₂ Separation performance of
Two-dimensional Supported Ionic Liquid Membrane

工程领域： 材料工程

研究方向： 能源新材料技术与应用

作者姓名： 万 挺

指导教师： 燕友果 教授

二〇二二年五月

**Molecular Simulation Study on CO₂ Separation performance of
Two-dimensional Supported Ionic Liquid Membrane**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Wan Ting

Supervisor: Prof. Yan Youguo

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 石挺

日期： 2022 年 5 月 26 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 石挺

日期： 2022 年 5 月 26 日

指导教师签名： 甄友星

日期： 2022 年 5 月 26 日

摘 要

CO₂ 等温室气体的大量排放造成了温室效应等环境问题。同时，CO₂ 由于其特殊性亦被广泛应用到工业生产中。因此，对 CO₂ 进行高效捕集和封存（CSC）成为了当前的研究热点之一。其中，CO₂ 分离作为重要的 CSC 步骤之一，长期以来都备受关注，也随之诞生了许多分离技术。而其中，膜分离法由于其操作简单，性能优异等优点被视为极具应用前景的分离技术。近期的研究表明一类新型二维支撑离子液体膜（2D-SILM）对 CO₂（N₂、H₂）等混合气体表现出优异的 CO₂ 分离性能。然而，关于 2D-SILM 分离 CO₂ 的研究尚属起步阶段，深入了解 2D-SILM 中 CO₂ 分离性能和分离机制对提升 CSC 有着重要的现实意义。本文借助于分子动力学模拟技术探究了 2D-SILM 中离子液体(IL) 类型，支撑膜层间距和支撑膜表面对烟道气（CO₂/N₂）分离性能的影响规律。研究内容如下：

（1）选用三种具有较强 CO₂ 溶解性能的咪唑型离子液体与二硫化钼（MoS₂）进行复合，考察 IL 类型对 MoS₂-SILM 分离性能的影响。结果表明层间[BMIM][BF₄]在室温条件下对 CO₂/N₂ 具有更好的 CO₂ 分离性能，这归因于多种相互作用及层状结构的重要影响。其中，气体/IL 间相互作用决定着气体的溶解性和选择性；而阴/阳离子间的相互作用以及 IL/支撑膜间的相互作用共同促进了 IL 层状分布结构的形成。

（2）进一步研究了支撑膜层间距对于 MoS₂-SILM 的重要影响。针对上述的 2D-SILM 设计了 5 个不同的层间距模型。结果表明随着层间距的增大，CO₂ 的渗透率逐渐提升，而选择性却会有所下降。同时，在一个合适的层间距范围内，IL 层状分布更为明显且形成多个吸附层，能维持较低的阴/阳离子间的相互作用能即较低的粘度，并提供较强的 CO₂ 传输能力，进而实现气体的高效分离。

（3）基于氧化石墨烯（GO）的表面性质，设计了具有不同 GO 氧化度的 GO-SILM 模型，探究支撑膜表面结构对于 2D-SILM 分离性能的重要影响。结果表明随着 GO 氧化度的增大，IL 层状分布更为明显，两种气体的溶解性能和扩散性能均有不同程度的提升，IL 阴/阳离子间的相互作用能即粘度有所下降，进一步导致 GO-SILM 的气体渗透性能增强，而选择性有所下降。

关键词：二维支撑离子液体膜，CO₂ 分离，相互作用，分子动力学模拟

Molecular Simulation Study on CO₂ Separation of Two-dimensional Supported Ionic Liquid Membrane

Wan Ting (Materials Engineering)

Directed by Prof. Yan Youguo

Abstract

The massive emissions of greenhouse gases, such as CO₂, have caused a series of environmental problems. On the other hand, CO₂ has been widely used in industrial production due to its special properties. Therefore, the efficient capture and storage of CO₂ (CSC) has become a research hotspot. Among them, the separation of CO₂ is one of the key steps of CSC, which has attracted much attention. Then, many separation technologies have also emerged. Among the many separation methods, membrane separation method is considered to be the most promising separation technology due to its advantages, such as simple operation and excellent performance. Recent studies have shown that a new type of two-dimensional supported ionic liquid membrane (2D-SILM) exhibits excellent CO₂ separation performance for CO₂ mixed gas. However, the research about 2D-SILM is still in its infancy. Understanding the separation performance and microscopic separation mechanism of CO₂ mixed gas in 2D-SILM is of great significance to improve the CSC. In this thesis, by means of molecular dynamics simulation methods, the interlayer spacing and surface structure of supporting membrane on the CO₂/N₂ separation performance in 2D-SILM are studied. The specific research content is as follows:

(1) Three kinds of imidazole ionic liquids with strong CO₂ solubility are compounded with two-dimensional molybdenum disulfide (MoS₂) to form MoS₂-SILM, and the effect of ionic liquid type on separation performance is studied. The results show that interlayer [BMIM][BF₄] has better CO₂/N₂ separation performance at room temperature, which is attributed to the important effects of multiple interactions and layered structure. Among them, the gas/IL interaction determines the solubility and selectivity of the gas; the anion/cation interaction and the IL/supporting membrane interaction jointly promote the formation of the IL layered structure.

(2) The important effect of the interlayer spacing of MoS₂-SILM is further studied. Five

models with different interlayer spacing are designed, and the results show that with the increase of interlayer spacing, the CO₂ permeability gradually increases, while the selectivity gradually decreases. In addition, suitable interlayer spacing is beneficial to form multiple ionic liquid adsorption layers, maintain low ionic liquid viscosity, and provide stronger CO₂ transport capacity, thereby achieving efficient gas separation.

(3) Based on the surface properties of graphene oxide (GO), GO-SILM models with different GO oxidation degree are designed, and the crucial effect of the GO surface on the separation performance is studied. The results show that with the increase of the GO oxidation degree, the layered structure of ionic liquid is more prominent, and the solubility and diffusion properties of the two gases are improved to varying degrees, which further lead to the enhancement of the gas permeability and the decrease of the CO₂/N₂ selectivity.

Key words: 2D-SILM, CO₂ separation, interaction, molecular dynamics simulation

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 CO ₂ 分离技术简介.....	2
1.2.1 传统 CO ₂ 分离方法简介.....	2
1.2.2 膜分离方法简介.....	2
1.3 2D-SILM 简介.....	3
1.4 2D-SILM 的研究进展.....	4
1.4.1 二维材料的发展.....	4
1.4.2 离子液体的发展.....	4
1.4.3 2D-SILM 的发展.....	5
1.4.4 2D-SILM 的制备方法.....	8
1.5 本论文的研究内容和意义.....	10
第二章 离子液体类型对 2D-SILM 的 CO ₂ 分离性能的影响.....	12
2.1 引言.....	12
2.2 模型及模拟方法.....	12
2.2.1 模拟方法.....	12
2.2.2 模型构建.....	13
2.2.3 模拟参数设置.....	14
2.3 结果与讨论.....	16
2.3.1 MoS ₂ -SILM 的 CO ₂ /N ₂ 分离性能.....	16
2.3.2 MoS ₂ -SILM 的 CO ₂ /N ₂ 分离机制.....	17
2.4 本章小结.....	26
第三章 层间距对 2D-SILM 的 CO ₂ 分离性能的影响.....	27
3.1 引言.....	27
3.2 模型及模拟方法.....	27
3.2.1 模型构建.....	27
3.2.2 模拟参数设置.....	28
3.3 结果与讨论.....	28

3.3.1	不同层间距 MoS ₂ -SILM 的 CO ₂ /N ₂ 分离性能	28
3.3.2	不同层间距 MoS ₂ -SILM 的 CO ₂ /N ₂ 分离机制	30
3.4	本章小结	35
第四章	GO 氧化度对 2D-SILM 的 CO ₂ 分离性能的影响	36
4.1	引言	36
4.2	模型及模拟方法	36
4.2.1	模型构建	36
4.2.2	模拟参数设置	37
4.3	结果与讨论	38
4.3.1	不同氧化度 GO-SILM 的 CO ₂ /N ₂ 分离性能	38
4.3.2	不同氧化度 GO-SILM 的 CO ₂ /N ₂ 分离机制	39
4.4	其它相关工作	44
4.5	本章小结	45
结 论		46
参考文献		47
攻读硕士学位期间取得的学术成果		56
致 谢		57

第一章 绪论

1.1 引言

近些年来,随着科学技术的飞速发展,化石燃料的应用愈加广泛,随之而产生的 CO₂ 等温室气体也逐年增加^[1],这些温室气体导致的各种问题引发了科学家们广泛的关注。温室气体聚集于大气中,对来自太阳的可见光及紫外光都有很好的透过性,同时能够吸收地表受热辐射出的长波辐射线,导致地表与低层大气温度增高,造成了所谓的“温室效应”。研究表明,在过去长达两千年内,全球的平均气温是处于下降水平的,直到 18 世纪末,以化石燃料为基础的工业化技术得到快速发展,全球气温开始呈现逐年上升的趋势。有记录表明在整个 19 世纪内^[2],全球气温增加幅度较缓,并且这种趋势在 20 世纪仍然存在。而到了近十年,即 21 世纪初,全球气温升高的速度比工业化之前的基准温度高出近 0.93 °C,同时,地表温度平均每十年增加约 0.2 °C。有专家预测,如不采取有效处理措施,到本世纪末,全球平均气温会升高 2.6 ~ 4.8 °C^[3]。

全球变暖导致的各种问题常见于各种报道中,例如冰川的融化导致海平面的上升。研究表明近二十年期间,全球平均海平面每年上升近 3.1 毫米,并且还出现了增长速度加快的趋势,在温室气体高排放的情形下,到 21 世纪末,海平面将会上升近 100 毫米,这甚至可能导致许多滨海城市被淹没^[4]。《地球与环境通讯》上发表的一项研究表明,北极地区最后的冰区已经“岌岌可危”,冰区的彻底融化将会给北极熊等生物带来灭顶之灾。此外,大气中高浓度的 CO₂ 导致的酸雨现象对动植物的生存环境产生了严重影响,进而也将影响人类的生存环境^[5]。因此,如何有效处理温室气体已经成为了近十年的热点环境问题之一。其中,针对主要温室气体 CO₂ 的捕集更是迫在眉睫。

另一方面,由于环境中 CO₂ 的含量十分丰富并且 CO₂ 具有某些独特的性质,关于 CO₂ 的二次应用也日益增多。例如,高纯度的 CO₂ 可应用于激光器、检测仪器等电子工业中;固态 CO₂ 可作为冷冻剂应用于奶制品、肉类等食品的冷藏过程中;气态 CO₂ 可用于碳酸饮料的生产工艺中;而液态 CO₂ 可用作灭火剂的原材料。CO₂ 的广泛应用进一步推动了 CO₂ 捕集技术的发展。

目前,大气中的 CO₂ 多产生于煤炭、石油、天然气等燃料的燃烧过程当中。而关于燃料中 CO₂ 的捕集过程可大致划分为三个类型,即燃烧前、燃烧后和氧燃烧捕集系统。其中,燃烧后捕集系统多指从烟道气中捕集 CO₂ 的方法(烟道气主要包含 CO₂ 和 N₂),

是当前极具前景的 CO₂ 捕集技术手段^[6]。CO₂ 捕集流程较为复杂，涉及到多个物理化学过程。其中，CO₂ 分离作为捕集 CO₂ 的关键步骤，具有重要的工业意义，也是当前困扰科学家们的难题之一。由于缺乏对其中微观机理的认识和受限于当前的科技手段，实现高效稳定的 CO₂ 气体分离过程仍十分具有挑战性。因此，亟需进一步对其微观分离机理进行探索，进而提出更为合理的设计方案；同时，需要从多方面对分离方法进行改善。

1.2 CO₂ 分离技术简介

随着工艺技术的逐渐成熟，CO₂ 的分离手段也日益丰富。目前，工业中常用的 CO₂ 分离技术包括吸收分离法、吸附分离法、低温蒸馏法、膜分离法等等。其中，吸收法、吸附法和蒸馏法已有了数十年的应用和发展，可归于传统的分离技术手段；而膜分离法的应用依托于二维材料等新型薄膜材料的快速发展，属于新型的分离技术手段。

1.2.1 传统 CO₂ 分离方法简介

吸收分离法的基本原理是利用各种吸收剂或者凝胶对 CO₂ 混合气体进行洗涤分离，通常可以分为物理吸收法和化学吸收法。物理吸收法是依据 CO₂ 物理溶解性能进行 CO₂ 分离。该方法能耗低，但是分离效果一般较差。而化学吸收法则是利用化学溶剂与 CO₂ 发生化学反应形成中间体，然后再加热解析出 CO₂，该方法具有可重复利用的优点，但操作流程较复杂且成本较高。通常来说，结合物理吸收法和化学吸收法的优点进行 CO₂ 的分离具有更佳的分 离效果。吸收分离法适用于从 CO₂ 浓度较高的混合气体中回收 CO₂。

吸附分离法中常用到固态吸附剂，其基本原理是通过吸附剂对混合气体中的 CO₂ 进行高效吸附再进行后续处理，且这个过程具有可逆性。在工业上已被广泛应用的吸附剂有分子筛吸附剂^[7]、锂化合物吸附剂^[12]等。该方法操作简单，但分离性能较差，适用于化肥厂变换气中 CO₂ 的脱除过程。

而低温蒸馏法是一种操作极为简单的加工手段。通过低温冷凝 CO₂ 混合气体，进而实现 CO₂ 的高效分离^[15]，可应用于高纯度 CO₂ 的制备。但该方法能耗较高，且难以大规模应用到工业生产中。除此之外，催化燃烧法等高能耗且成本较高的分离手段已被逐渐淘汰，亟需发展高效低能耗的新型分离技术。

1.2.2 膜分离方法简介

近年来快速发展的膜分离方法，相较于上述的传统分离方法表现出更大的应用潜力。膜分离方法在近 20 年被广泛地应用于各种工业分离流程中，其主要的分离原理是基于

不同气体在膜材料中的渗透率差异性。它具有操作简单、成本低、环境友好性、可连续操作和分离效率高等众多优点，成为了当前最具有应用前景的 CO₂ 分离技术。目前，工业中已得到成熟应用的分离膜材料为聚合物膜，聚合物膜的种类众多，且制备过程相对简单和成本较低，但聚合物的膜厚对气体的渗透率和选择性有较大的影响^[16]。并且聚合物膜的选择性和渗透性难以同时实现，罗伯逊教授通过大量的实验研究^[19]，总结出选择性和渗透性之间的平衡关系，即“罗伯逊上限”。长期以来，“罗伯逊上限”是衡量各种新型膜材料分离性能的标准之一，科学家们亦不断寻求着突破这种“上限”的新型膜分离方法。

近年来，石墨烯、氮化硼，MOF 等诸多二维材料，由于其超薄的特性和可控的亚纳米级孔径分布，被视为具有极大应用潜力的新型分离膜材料，并已经被应用于 CO₂、H₂ 等气体的分离领域中^[20]。另一方面，基于二维材料等新型材料的快速发展，科学家们在实验室中合成了越来越多的新型复合膜材料。例如，二维支撑离子液体膜（2D-SILM）、混合基质膜（MMM）等，研究表明这些新型复合膜材料兼具多种材料特性，对于 CO₂ 混合气体具有优异的分性能^[28]。

1.3 2D-SILM 简介

在众多的新型复合膜材料当中，二维支撑离子液体膜（Two dimensional-Supported Ionic Liquid Membrane, 2D-SILM）是一种结构稳定，且可重复利用的高性能复合膜，由二维支撑膜材料和离子液体复合而成。二维材料分离膜包括纳米多孔膜和二维层状膜两大类，分别通过控制纳米孔尺寸和二维材料的层间距进行选择性的气体分离。二维材料超薄的厚度赋予其极高的渗透性，窄的孔径/层间距分布保证了其高的选择性。研究表明这种操作简单的二维膜分离技术能耗较低，生产成本较低，具有环境友好性，但同时它的“罗伯逊上限”需要进一步突破。此外，在工业生产中仍然存在许多的技术挑战，如难以制备均匀致密的孔结构，难以精确调控二维膜的层间距大小。

除此之外，近年来提出的一类仅由阴阳离子构成的盐类化合物—离子液体表现出优异的气体分离性能。离子液体被称为“绿色溶剂”，具有低挥发性，热力学稳定性，良好的 CO₂ 溶解能力，因此已经被广泛地应用于 CO₂ 的捕获分离。

在大量的实验测试后，研究者们将这类粘度较大，溶解吸附能力较强的离子液体与众多的二维材料相复合，提出了 2D-SILM 的概念，它兼具了离子液体和二维材料的优势。具体来说，2D-SILM 保持着二维材料的超薄特性，可以提供较高的气体渗透率；而

其中的离子液体对不同气体组分的溶解差异性可以提供较好的气体选择性。

1.4 2D-SILM 的研究进展

2D-SILM 由二维支撑膜材料和离子液体复合而成,其巨大的应用潜力得益于二维材料和离子液体的快速发展。另一方面,实验上和工业中逐渐成熟的制备工艺推动了 2D-SILM 的实际应用。

1.4.1 二维材料的发展

二维材料通常定义为有一个维度处于纳米或更小尺度,而其余两个维度处于宏观尺度的材料。随着科学技术的快速发展,层出不穷的新型二维材料使得膜分离效率有了极大的提高。2004 年英国曼彻斯特大学物理学家 Geim 和 Novoselov 成功剥离出单层石墨烯,这一年可以视为二维材料的元年。由于石墨烯表现出的各种优异物化性能,如超高的比表面积,优异的电学性能和高热导率等等,二维材料开始受到极大地关注。近年来,陆续出现了过渡金属硫化物(TMDs)、黑磷(BP)、氮化硼(BN)、石墨烯衍生物等二维材料的诸多新应用,例如将其应用在气体分离、机械传导、光电器件中^[37]。除此之外,金属有机框架化合物(MOF)、共价有机框架化合物(COF)、氢键有机框架化合物(HOF)和 Mxene 等新型二维材料的陆续产生引起了工业界的广泛关注^[42]。

二维材料历经数十年的发展,从聚合物薄膜到传统二维无机材料(过渡金属硫化物、石墨烯衍生物等),再到新型二维材料(MOF、COF、HOF 等),长期以来都表现出了巨大的应用潜力。大量的研究已经表明,当材料的尺寸达到纳米级别,其物化性质会发生极大的变化并且大多数是有利于工业设计的。基于其表现出的光、电、力、热、磁等诸多的优异性质,当前主要应用于电池制备、膜分离、半导体和绝缘体器件制备、橡胶制备、化学催化等过程中。其中,关于膜分离的研究包含了理论模拟计算和众多的实验合成研究,研究者们控制合成了具有不同形状,特征官能团和不同尺寸的分离膜来进行分子筛分并取得了较好的分离效果^[49]。毫无疑问,新型二维材料的兴起将开启膜分离技术的新纪元。

1.4.2 离子液体的发展

离子液体是一种仅由阴阳离子构成的盐类化合物,在室温下呈现液态,可以被应用于诸多领域中。其种类数以千计并仍在以较快的速度不断衍生新类型,也因此出现了多种划分依据。根据阳离子的种类,可以划分为咪唑类、吡啶类和季铵盐类离子液体等;

根据阴离子的种类,可以划分为 AlCl_3 型、非 AlCl_3 型及特殊类型的离子液体。通常来说,离子液体具备低挥发性、 CO_2 高溶解性、良好的稳定性、环境友好以及可设计性等优点,可应用于化工分离设计、化学反应和电化学工艺当中。

而在众多的离子液体中,咪唑型离子液体展现出优异的 CO_2 溶解吸附性能,常用的咪唑型液体有:咪唑类四氟硼酸盐(如 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$),咪唑类六氟磷酸盐(如 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$, $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$),咪唑类甲磺酰亚胺盐($[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$)等等。离子液体用于 CO_2 分离的历史可以追溯到 20 世纪末期,当时的美国科学家 Blanchard 等人在著名杂志 Nature 上发表重要研究成果,证实在一定的温压条件下, CO_2 在 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 中的溶解度可以达到 0.72 摩尔单位^[55],这是一次巨大的进步。自此之后,离子液体开始被研究者们应用到 CO_2 的分离设计当中,在近些年的研究当中,更多的目光集中于以下几个方面:(1)设计特定功能化离子液体,如引入氨基、含氟基团等,这些功能化基团极大的促进了 CO_2 的吸附过程;(2)离子液体复合有机材料进行优化改性,如最为常见的聚合物/离子液体膜支撑膜;(3)将新型无机薄膜材料应用到离子液体复合膜当中,如多孔支撑离子液体膜;(4)离子液体吸附 CO_2 过程中的传输性质,吸附机理研究;(5)优化生产流程,降低生产成本等。其中,离子液体复合新型材料构建成的离子液体支撑膜(SILM)经过了十多年的发展,形成了现在的二维支撑离子液体膜(2D-SILM),混合基质膜(MMM)等等。

1.4.3 2D-SILM 的发展

如上所述,二维支撑离子液体膜的应用潜力依托于离子液体和支撑膜材料的快速发展,在数十年的实验研究中,科学家们从离子液体和支撑膜的角度均进行了深入的探讨。

2005 年, Fortunato^[56]等人用 PVDF 等基底与 $[\text{C4mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C8mim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{C10mim}][\text{BF}_4]$ 等离子液体制得 SILMs 探求水环境的影响,研究发现粘度较大的离子液体在含水环境下可以维持稳定性。而 Rios^[57]等人采用聚合物基底与不同的咪唑型离子液体复合,他们发现调节阴阳离子的组成既可以提高离子液体的溶解度,也能够一定程度上促进 SILM 形成稳定结构。同时, Rios 团队^[58]采用 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 与尼龙膜复合,通过扫描电镜观测到支撑底膜对离子液体的吸附作用,以及膜孔径的尺寸共同影响着 SILMs 的稳定性,通常应选择溶胀性低和孔径较小的支撑膜,因为孔径越小毛细管力越大,离子液体不易从膜孔中流失。此外, Casi^[59]等人研究了不同温压条件下,四种不同阳离子的六氟磷酸根离子液体的 CO_2 分离性能。研究发现对于多组分的混合气体(两种

及以上), CO_2 分离性能极为优越。并且, 气体的渗透率与温度呈现正相关, 而与压力呈现负相关, 这也为设计环境适应性的复合膜材料提供了新的思路。另一方面, 基于工业环境的多样性, 膜的亲疏水也是分离过程中的重要考察因素。Neves^[60]等人采用多种咪唑型离子液体复合不同基底进行亲疏水性研究, 研究发现疏水性支撑膜复合离子液体后更加稳定, 且膜的分离性能与水蒸汽含量密切相关。这一发现为工业设计中选择基底提供了更多的理论依据。在离子液体支撑膜当中, 离子液体的性质毫无疑问是一个重要因素, jiang^[61]等人采用 5 种 SILM 从烟气中分离回收 SO_2 , 研究发现 SO_2 的渗透率不仅与温压条件有关, 还受到离子液体本身物化性质 (粘度、密度等) 的影响。

2017 年, 浙江大学彭新生教授团队首次在实验上合成了二维 MoS_2 -SILM 复合膜材料, 成功将支撑膜材料优化到了二维尺度 (Two dimensional, 2D), 研究表明这种复合膜的分离效率远高于传统的商业膜^[62], 这为 2D-SILM 的应用价值提供了有效证明。随着 COF 等有机框架材料的引入, 2D-SILM 的支撑膜基底拥有了更多的选择, 关于支撑膜的研究也愈加丰富。

COF 由于其良好的稳定性、均匀的多孔结构、功能多样性以及可设计性被认为是下一代工业级分子筛膜。但 COF 孔的原始尺寸均远大于 CO_2 、 N_2 等气体分子的尺寸, 这也是 COF 膜在气体分离领域面临的重大难题。在最新的研究当中, 来自德国的 Caro 教授团队^[63]提出了一种垂直排列模式并首次应用于 COF 膜的设计当中。通过二维 COF 的层间受限空间而非表面多孔结构来实现气体的选择性传输, 如下图所示。

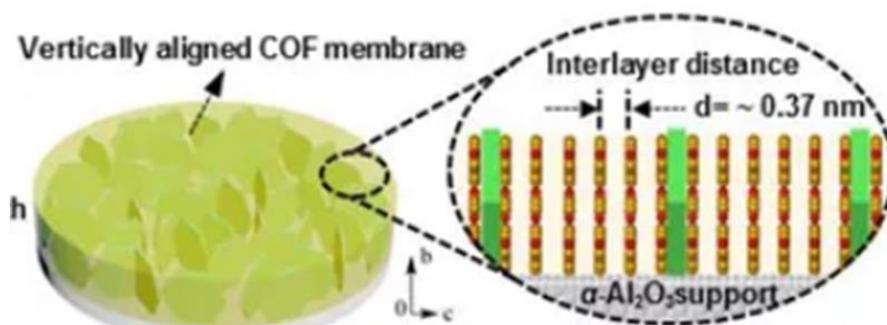


图 1-1 COF 层间筛分示意图^[63]

Fig.1-1 Schematic diagram of COF interlayer screening^[63]

除了利用层间传递, 新加坡国立大学赵丹教授团队提出了另一种设计策略: 采用层层自组装 (Layer-by-layer self-assembly) 技术对具有不同孔径和不同电荷的两种离子共价有机纳米薄片 (ICONs) 进行设计, 能够实现高度可控的制备二维 COF 膜^[64], 如图 1-2 所示。这种方法所形成的 COF 膜结构更为稳定和紧凑致密, 并且孔径尺寸可以灵活调

控，适用于分子筛分和气体分离。

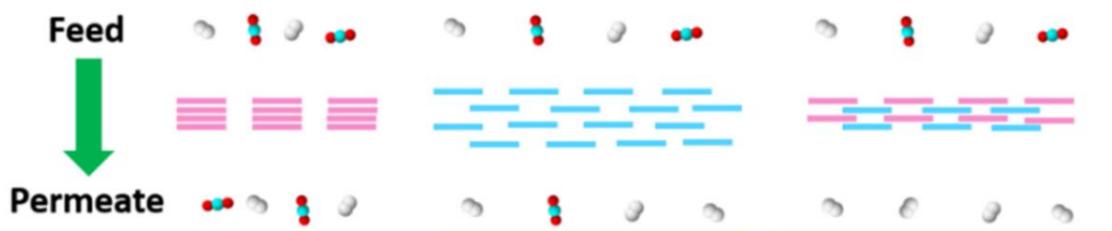


图 1-2 ICONs 层层自组装示意图^[64]

Fig.1-2 Schematic diagram of self-assembly of ICONs layer by layer^[64]

来自加州大学伯克利分校的 Jeffrey 教授团队 2020 年在 Science 上报道了他们的最新成果^[65]。实验合成的有机镁金属框架化合物材料 (Mg-MOF) 具有碳捕获、蒸汽再生的双重作用。通过两步协同 CO₂ 吸附作用实现了更高的 CO₂ 捕获能力。毫无疑问, COF (MOF) 支撑膜材料的新型设计思路是有利于 SILM 性能优化的重大发展, 这也将会是接下来的热点研究方向之一。此外, 来自加州大学的 Jiang 教授团队对于多孔框架类的化合物 (MOF, COF 等) 进行了优化设计, 提出将带正电的离子多孔芳香族框架化合物浸渍离子液体制备 2D-SILM^[66]。通过分子动力学模拟等理论计算, 他们发现这种 SILM 可以提供较大的溶解度和较好的气体渗透性能, 还可以通过调控离子液体的负载量来实现高渗透性和选择性。在最新的研究中, Jiang 等人将机器学习等新型仿真方法应用到 CO₂/N₂ 分离领域当中^[67], 并且精准的预测了最优的吸附剂结构。毫无疑问, 新型仿真方法的引入大大提高了膜设计的效率。

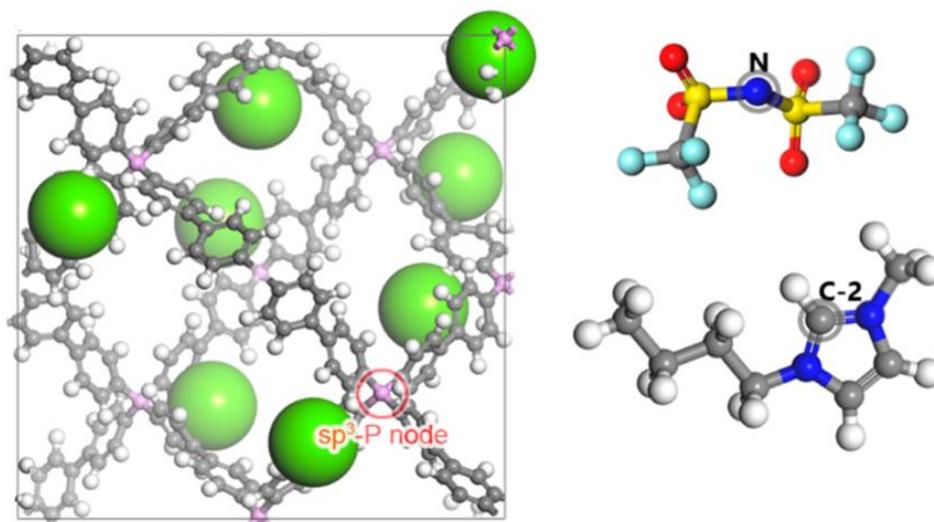


图 1-3 离子多孔芳香族框架复合膜^[66]

Fig.1-3 Ionoporous Aromatic Framework Composite Membranes^[66]

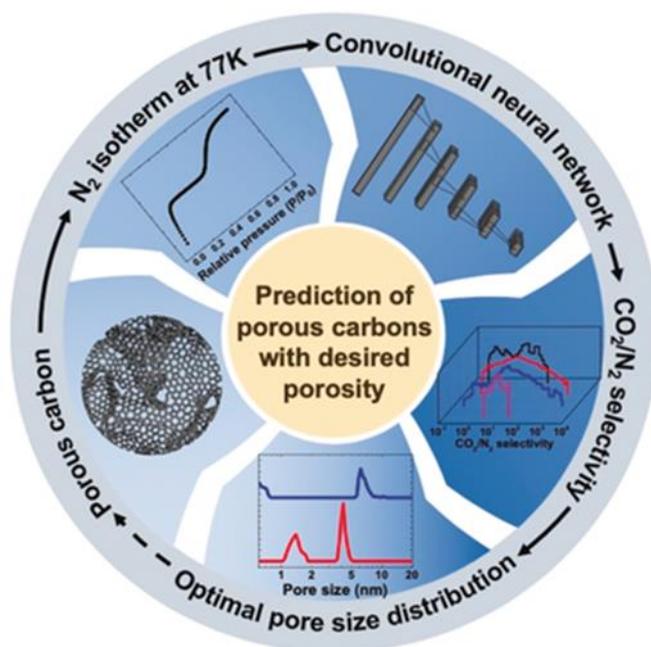


图 1-4 神经网络更准确地预测多孔碳的气体分离性能^[67]

Fig.1-4 Neural network more accurately predicts gas separation performance of porous carbon ^[67]

综上所述，离子液体及新型二维材料的快速发展为膜分离技术带来了更多的活力，越来越多的研究者将目光着眼于新型支持膜材料的优化设计和离子液体的改性，这也将是突破膜技术瓶颈的有效方法之一。

1.4.4 2D-SILM 的制备方法

二维支撑离子液体膜，主要组成成分即二维支撑膜材料和离子液体。在离子液体和基底材料一定的情况下，科学的制备方法将直接决定 SILM 的品质、稳定性和使用寿命，因此，制备方法的发展也与 2D-SILM 的应用潜力紧密相关。

与以往的液膜相比，离子液体作为液膜相除了有较好的 CO₂ 溶解性之外，高粘度也使得成膜后的离子液体不易流失，稳定性得以提高。但是，离子液体的高粘度性质也使得离子液体的注入更加困难，流动阻力较大，难以填充到支撑膜中。目前，常用的 SILM 主要制备方法有：浸渍涂布法、加压法、真空法。

浸渍涂布法是最广泛应用的 SILM 制备方法，该方法操作简单且实用性较强。在众多的研究当中，Fortunato^[68]等提出了他们的改进方法。首先，将支撑膜置于真空环境中干燥一小时，然后用注射器缓慢将离子液体均匀注到支撑膜表面，静置一段时间后将表面残余离子液体擦除，根据实验前后的重量变化来调控离子液体的负载量。此外，Baltus^[69]等使用棉签进行涂覆，这种方法使得离子液体分布涂覆更为均匀。彭新生团队^[62]则采用的是：将离子液体滴在制备完好的二维支撑材料上，浸渍两到三天后，采用滤

纸片擦除多余的离子液体，测量离子液体与支撑膜的接触角，可以发现离子液体被毛细管力吸附进入了二维通道当中。也有相关报道提出使用空气进行吹扫可以更为有效的去除浸渍后残余的离子液体^[70]。然而，这种自然浸渍类的方法不适用于粘度极大的离子液体^[71]，而且离子液体浸渍时间不可控制，难以制备均匀的 SILM。而压差法和真空法则是在自然浸渍的前提下，进行外部加压加速浸渍，操作流程更为复杂，有利于粘度较大的离子液体进入支撑膜中，但是有可能被外部压力破坏膜结构，影响气体的分离效果^[72]。此外，还可通过降粘减阻法，即升温降粘法^[73]、有机溶剂降粘法^[74]、高压 CO₂ 辅助法^[75] 等来改善膜的稳定性和均匀性。除了上述的一些传统制备方法，近些年也衍生了一些新型制备方法，例如 Vangeli 等^[76]采用含有硅烷基团的离子液体与陶瓷膜制备 SILM，主要利用了硅烷基与膜表面羟基发生化学作用形成稳定的化学结构。另一种策略是在离子液体中加入凝胶剂制备为凝胶型离子液体，有利于 SILM 的性能和制备过程。

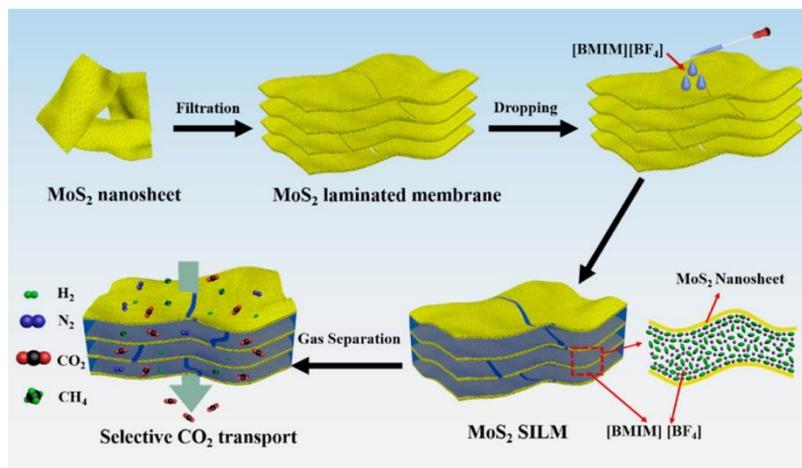


图 1-5 MoS₂-SILM 制备过程^[62]
 Fig.1-5 Preparation process of MoS₂-SILM^[62]

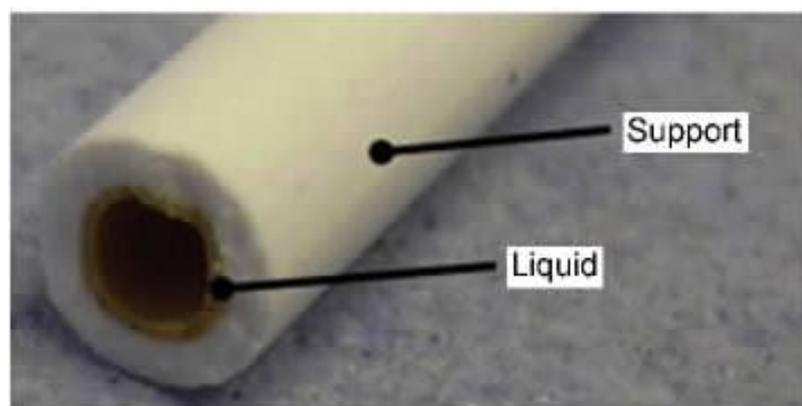


图 1-6 氧化铝陶瓷管 SILM^[76]
 Fig.1-6 Alumina ceramic tube SILM^[76]

综上所述，二维支撑离子液体膜及其他离子液体膜的制备，主要采用的是浸渍涂布法，并且随着科学技术的进步，制备工艺更加的精确和高效，可以采用施加外压，空气吹扫等辅助手段加速制备过程。毫无疑问，日渐成熟的制备工艺推动者复合膜的应用进程。

1.5 本论文的研究内容和意义

CO₂ 作为温室气体的主要成分，同时作为一种极具价值的应用型气体，对其进行高效的捕获分离是当前热点研究之一。然而，作为一种新型高效分离膜技术，2D-SILM 的相关研究仍然处于起步阶段，面向工业应用中仍然存在诸多科学问题有待解决。如何在实验室和工业环境中制备出稳定的高性能 CO₂ 分离膜是一项迫在眉睫的难题。现有的研究大多集中于对新材料的筛选和制备工作中，很少提出明确的分离机制和优化策略，这极大的抑制了高性能 2D-SILM 的设计和制备。而分子模拟技术在机理研究和优化设计复合膜等方面表现出独特的优势。

已有的研究表明，2D-SILM 中离子液体和支撑膜这两种组分对于分离膜的性能均有着重要影响。其中，离子液体中的阴离子性质对于 CO₂ 的溶解吸附过程起到决定性作用^[77]；同时，支撑膜构成的受限空间和支撑膜的表面性质与膜分离性能之间有着紧密的联系^[78]。基于此，本文中我们采用分子模拟的方法对 2D-SILM 的上述三个方面开展了理论研究，研究内容如下：

(1) 不同离子液体复合二维材料的 CO₂/N₂ 分离研究

前期的众多文献表明咪唑型离子液体具有较高的 CO₂ 溶解性能，且离子液体中的阴离子对于 CO₂ 的溶解吸附起到更为关键的作用。因此，基于离子液体中阴离子的重要影响，我们选用了市面上常用的三种具有较强 CO₂ 溶解性能的咪唑型离子液体（[BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [BMIM][Tf₂N]），将其与二维材料 MoS₂ 进行复合，对气体分离性能和分离机制的进行了探讨。通过计算相互作用能、离子液体密度分布、气体渗透率和气体选择性等参数，明确了离子液体与 2D-SILM 的 CO₂ 分离性能之间的关系，深入挖掘了复合膜高效分离 CO₂ 的微观机制。

(2) 2D-SILM 中支撑膜层间距对 CO₂/N₂ 分离性能的影响

根据我们以往的研究^[29]，层间的离子液体结构分布和性能与体相中的离子液体之间存在较大的差异，并进一步导致了气体渗透率的差异性，这可以归因于二维受限空间的存在。另一方面，二维支撑膜层间距的大小直接决定着受限空间的结构，层间距的变化

可能会进一步影响层间离子液体的性能和结构特征，进而导致气体的分离性能发生变化。因此，本文中我们采用分子动力学模拟方法对二维支撑膜（ MoS_2 ）的层间距与 2D-SILM 的分离性能间的构效关系进行了研究。根据前期的工作经验和文献调研，设计了一系列的层间距，通过计算气体渗透、离子液体密度分布，气体的传输性能、相互作用能等参数揭示了层间距对 2D-SILM 的 CO_2 分离性能的影响机制。

（3）支撑膜表面对 CO_2/N_2 分离性能的影响

我们前期的研究表明支撑膜表面结构对于层间离子液体的性质有着重要影响，并进一步影响着气体的传输性能。这源于支撑膜表面的带电基团对离子液体中阴阳离子的吸附（排斥）作用^[31]。而在众多的二维支撑膜材料中，氧化石墨烯（graphene oxide, GO）表现出极佳的分离性能，相较于 MoS_2 支撑膜，GO 的表面具有较多的负电基团（羟基、环氧基），并且这种表面基团具有可设计性，对于膜分离性能有着重要的影响^[78]。因此，本文中我们对 GO 的表面结构进行了设计，构建了不同氧化程度的 GO 材料，通过计算气体渗透率、密度分布和相互作用能等参数揭示了 GO 支撑膜表面氧化度对 2D-SILM 的 CO_2 分离性能的重要影响。

通过上述针对于烟道气（ CO_2/N_2 ）的微观研究，我们意图从微观层次揭示 2D-SILM 中存在的构效关系和分离机理，为实验上制备高性能的 2D-SILM 提供一种优化策略，期望为 CO_2 的捕获分离贡献一份力量。

第二章 离子液体类型对 2D-SILM 的 CO₂ 分离性能的影响

2.1 引言

离子液体用于 CO₂ 分离的历史可以追溯到 20 世纪末期。1999 年, 美国科学家在 *Nature* 上发表相关实验成果, 提出将离子液体用于 CO₂ 等温室气体的处理过程当中^[55]。自此之后, 离子液体开始被研究者们应用到气体分离领域的研究当中。近年来, 随着膜分离技术的迅速发展, 离子液体构成的复合膜也引发了广泛关注。其中, 2D-SILM 兼具了离子液体和二维材料的优异性能, 在分离领域表现出巨大的应用潜力, 成为了新的研究热点之一。

在已有的研究当中, 咪唑型离子液体表现出极佳的 CO₂ 溶解性能, 并且阴离子的性质对于 CO₂ 的溶解吸附过程起到关键作用^[77], 这对于 2D-SILM 的优化设计有着重要的指导意义。然而, 作为一种新型高效气体分离膜, 2D-SILM 的相关研究仍然处于起步阶段。其中, 关于离子液体的筛选和设计工作仍十分繁重, 对于其微观机理的认识更是匮乏。而分子模拟技术在机理研究方面具有独特的优势, 可以为实验上高效制备和设计 2D-SILM 提供理论基础。

另一方面, 在与浙江大学彭新生教授课题组的合作研究中, MoS₂、WS₂ 等二维材料复合离子液体后均表现出高效的气体分离性能。因此, 基于咪唑型离子液体的优异性能和前期对于二维材料的研究工作, 在本章中采用分子动力学模拟方法对 MoS₂ 受限空间中的咪唑型离子液体开展了对比研究。深入探讨了离子液体类型对 2D-SILM 中气体微观传输过程的重要影响, 并对 2D-SILM 的气体分离机制展开了进一步讨论。

2.2 模型及模拟方法

2.2.1 模拟方法

本章中主要采用了分子动力学模拟方法 (MD), 该方法基于分子力学模拟的发展与完善而建立起来, 为典型的统计力学层次的计算方法, 其核心在于可描述分子能量和分子结构关系的分子力场函数。而本工作中主要采用了 OPLS-AA, CVFF 力场。OPLS-AA 力场由 William 开发, 并于 1996 年首次发表在著名期刊 JACS 上^[79]。该力场中提供了众多的二面角参数和众多非键参数, 而键角和键长参数大多借鉴于其它力场形式。经过多年的发展, OPLS-AA 力场主要应用于非金属的模拟体系, 如有机溶液体系, 石墨烯体系

等。而 CVFF 力场通常用于蛋白质体系和部分的有机小分子系统，改进后可应用于某些无机系统的模拟，本章中主要的力场参数均来自于已发表文献。MD 的基本步骤通常可分为以下几个部分：（1）初始物理模型的设定，根据经验势函数，建立运动微分方程，比如常用的 Lennard-Jones 势函数；（2）给定初始条件，初始位置和初始速度可以随机或者半随机确定；（3）数值求解运动方程使体系趋于平衡，常用的算法有 Verlet 算法、蛙跳算法、速度 Verlet 算法；（4）计算所需要的宏观物理量，并通过分子动力学轨迹获取相关信息。基于上述的模拟步骤，本文中采用的建模工具为 Materials Studio，其中包含着众多类型的计算模块，如 Discover、Equilibria、DMol3 等，可用于初始建模、赋予力场、动力学弛豫和计算原子电荷等过程。主要的计算分析工具为 LAMMPS、VMD、MATLAB 等软件包，其中，LAMMPS 主要应用于动力学并行计算和提取相关动力学参数；VMD 用以可视化动力学轨迹和提取部分参数；MATLAB 用以可视化平面结构。此外，为了统计气体分子数目变化，采用 TCL 等脚本语言编写了粒子统计程序以及密度分析程序。后续的章节中所使用到的分子动力学模拟步骤与本章基本一致。

2.2.2 模型构建

离子液体：我们使用 Materials Studio (MS) 软件中的 Visual 模块构建了三种常用且具有较强的 CO₂ 溶解性的咪唑型离子液体，分别为 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([BMIM][BF₄])，1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([BMIM][PF₆]) 以及 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 ([BMIM][Tf₂N])。已有的研究表明离子液体对 CO₂ 的选择吸附性主要与阴离子有关^[77]，这也是我们考察的重要因素。在三种离子液体中，阳离子相同而阴离子均含有氟原子，这有利于 CO₂ 的溶解吸附。阴阳离子结构如图 2-1 所示。

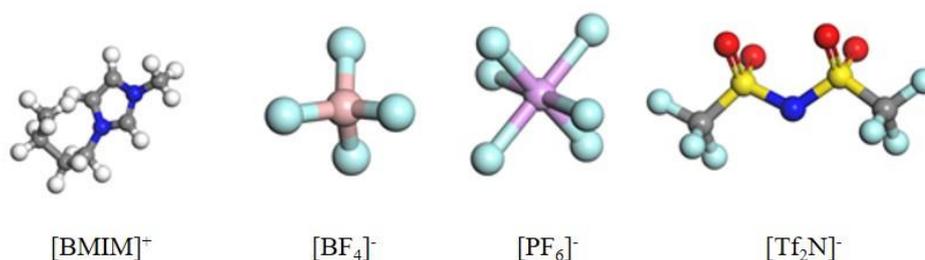


图 2-1 阴/阳离子结构示意图

Fig.2-1 Schematic diagram of anion/cation structure^[64]

MoS₂-SILM: 实验中采用全原子分子动力学模拟的方法来开展研究，模型的设置如图 2-2 所示。用两层 MoS₂ 纳米片和离子液体复合形成初始 2D-SILM 结构，MoS₂ 层间

距为 23 Å。每个 SILM 模型中填充的离子液体数目均为 63 对（分别填充[BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [BMIM][Tf₂N]），确保不同离子液体之间阴离子的电荷量相当。其次，在右侧构建真空腔室作为渗透室，左侧均匀填充气体 CO₂ 和 N₂ 作为进料室。在系统的最左侧和最右侧放置刚性氦板（忽略相互作用）用以保证固定体积，根据理想气体方程进行计算，进料室初始气体压强约为 4.9 Mpa，而渗透室初始压强为 0 Mpa。整个模拟系统的尺寸为 32 Å × 80 Å × 330 Å，在边界的三个方向上设置周期性条件。在每个模拟实验中，所有的 MoS₂ 和氦板均固定。除此之外，体相离子液体膜的构建是将 MoS₂ 从 SILM 中剔除，在跑完分子动力学使离子液体达到平衡之后，再添加混合气体并合理的构建初始模型，其余参数保持一致。

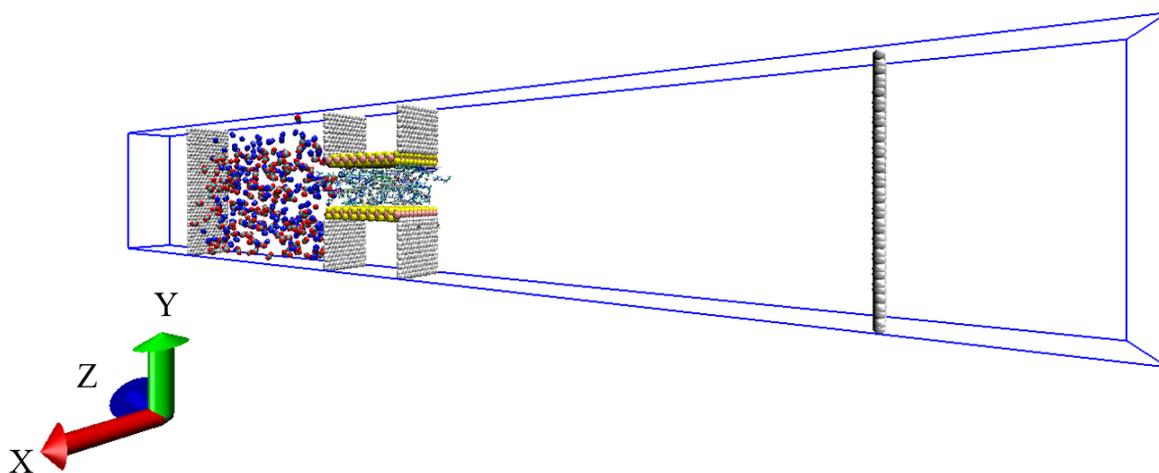


图 2-2 MoS₂-SILM 气体分离模型图，其中白色，灰色，红色，蓝色，粉色和黄色小球分别代表氢原子，碳原子，氧原子，氮原子，钼原子和硫原子；两侧固定氦板

Fig.2-2 MoS₂-SILM gas separation model diagram, where the white, gray, red, blue, pink and yellow balls represent hydrogen, carbon, oxygen, nitrogen, molybdenum and sulfur atoms respectively, as well as the helium plates are fixed on both sides

2.2.3 模拟参数设置

模拟中使用了 LAMMPS 软件进行分子动力学计算，使用了 VMD 可视化分子运动轨迹以及获取相关轨迹信息。在各个模型中，采用 Lennard-Jones (LJ) 势能来描述分子间相互作用。不同的原子类型的相关参数信息可以从已知力场信息库中获得，本实验中离子液体采用的力场参数可见于参考文献^[80]。此外，CO₂ 和 N₂ 均采用了三位点模型，其中，基于改进的 TraPPE 力场，在 N₂ 中心引入虚拟原子 Q，它只具有电荷不具有质量，亦不与其它原子产生相互作用。对于 MoS₂，我们采用了 MS 自带晶体库中提供的原胞模型，并建立了周期性 MoS₂ 纳米片，使用高斯模拟软件对 MoS₂ 进行了几何结构优化。同时，使用 MS 中的 DMol3 模块计算了原子电荷，其中泛函采用 B3LYP 形式，基组选

用 6-31G。对于不同原子之间的 LJ 参数，我们结合了参考文献和 Lorentz-Berthelot 混合规则进行计算获取。对于长程静电相互作用，采用粒子-粒子-粒子-网格法（PPPM）进行处理。上述离子液体、气体和 MoS₂ 的关键参数已列举在表 2-1 当中。在模拟过程中，设置耦合截断半径为 12 Å，即不计算原子间距超过 12 Å 时的相互作用。整个模拟过程是在 NVT 系综中进行，模拟的时间步长为 1 fs，每隔 1 ps 进行一次数据收集，模拟温度设置为 298 K，每个模型的模拟总时长为 12 ns，对稳定状态的 10 ns 进行数据采集并根据具体情况进行统计平均。此外，模拟过程中还运用了部分量化计算来验证相互作用，该部分在高斯模拟软件上进行，使用了 DFT 中的独立梯度模型（IGM）考察分子间弱相互作用并通过 Multiwfn 程序包进行绘制^[82]。

表 2-1 模拟体系中原子的 LJ 参数和电荷分布
Table 2-1 The LJ parameters and charge distribution for simulation model

Element	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	$q / e $
C (CO ₂)	0.0559	2.7570	0.6500
O (CO ₂)	0.1600	2.5650	-0.3250
N (N ₂)	0.0728	3.3180	-0.4040
Q (N ₂)	0.0000	0.0000	0.8080
Mo (MoS ₂)	0.0670	3.0690	0.7600
S (MoS ₂)	0.2740	4.0350	-0.3800
N ([BMIM] ⁺)	0.1700	3.2500	-0.0690
C5 ([BMIM] ⁺)	0.0860	3.4000	-0.1230
C3 ([BMIM] ⁺)	0.0110	3.4000	-0.2780
C2 ([BMIM] ⁺)	0.0110	3.4000	-0.0580
H1 ([BMIM] ⁺)	0.0150	2.4500	0.2380
H2 ([BMIM] ⁺)	0.0150	2.6500	0.1420
H3 ([BMIM] ⁺)	0.0150	2.5000	0.1680
B ([BF ₄] ⁻)	0.0950	3.5810	1.1520
F ([BF ₄] ⁻)	0.0610	3.1180	-0.5380
P ([PF ₆] ⁻)	0.2000	3.7420	0.7580
F ([PF ₆] ⁻)	0.0610	3.1180	-0.2930

表 2-1 模拟体系中原子的 LJ 参数和电荷分布 (续)

Table 2-1 The LJ parameters and charge distribution for simulation model (continued)

Element	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	$q / e $
C ([Tf ₂ N] ⁻)	0.0660	3.5000	0.3630
F ([Tf ₂ N] ⁻)	0.0530	2.9500	-0.1470
S ([Tf ₂ N] ⁻)	0.2500	3.5500	1.0330
N ([Tf ₂ N] ⁻)	0.1700	3.2500	-0.6470
O ([Tf ₂ N] ⁻)	0.2100	2.9600	-0.5170

2.3 结果与讨论

2.3.1 MoS₂-SILM 的 CO₂/N₂ 分离性能

前期的研究结果已经证明,咪唑型离子液体复合二维支撑膜表现出优异的气体分离性能,而不同的咪唑型离子液体具有不同的物化性质。基于此,我们对上述的三种不同结构的离子液体/MoS₂进行模拟计算,计算渗透率和选择性如下图 2-3 所示。

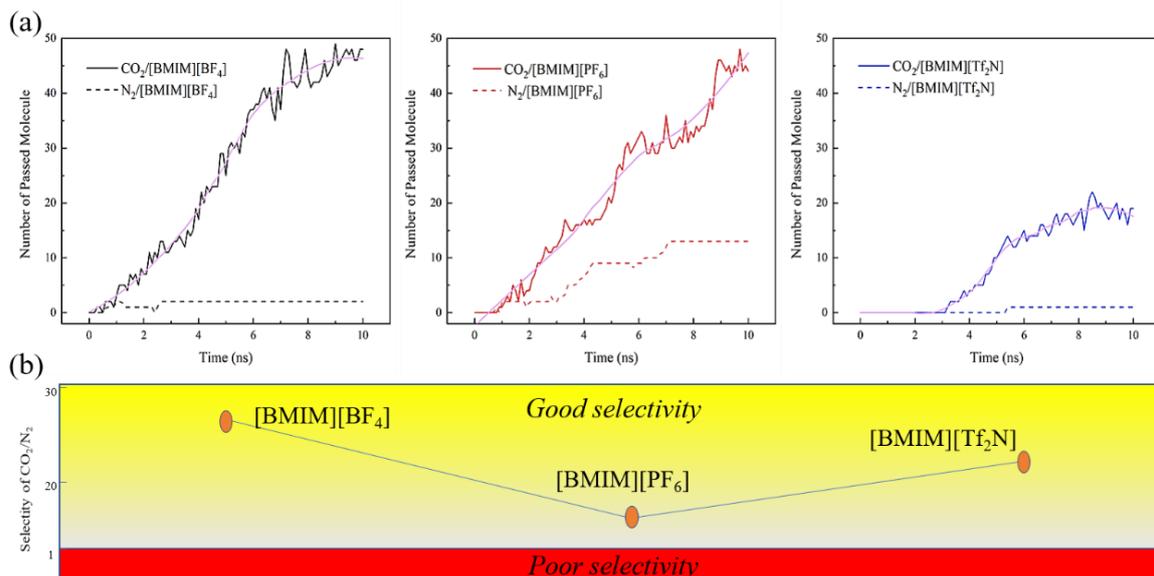


图 2-3 (a) 为 [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [BMIM][Tf₂N] 复合 MoS₂ 后的 CO₂ (N₂) 渗透性, 实线代表 CO₂ 的渗透性, 虚线代表 N₂ 的渗透性; (b) 为上述三种离子液体支撑膜对应的气体选择性
Fig.2-3 (a) is the CO₂ (N₂) permeability of [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], and [BMIM][Tf₂N] compounded with MoS₂, the solid line represents the CO₂ permeability, and the dashed line represents the N₂ permeability; (b) is the gas selectivity corresponding to the above three supported ionic liquid membranes

根据图 2-3 (a) 的结果可知, 在 MoS₂ 受限空间中, [BMIM][BF₄] 和 [BMIM][PF₆] 具

有更高的 CO₂ 渗透率，而[BMIM][Tf₂N]中的 CO₂ 渗透率较低。根据线性回归公式进行计算可以得到^[83]，[BMIM][BF₄]中的 CO₂ 渗透率可达到 4.33×10^6 GPU（GPU 为气体渗透单位， $1 \text{ GPU} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ），[BMIM][PF₆]中 CO₂ 的渗透率可达 3.84×10^6 GPU，这两种离子液体支撑膜的理论 CO₂ 渗透性能远高于当前市场上的商业膜材料^[84]。然而，[BMIM][Tf₂N]的渗透性只能达到 1.98×10^5 GPU，比前两种支撑离子液体膜的渗透效率低了 1 个数量级。

另一方面，根据图 2-3（a）中的虚线变化趋势可以发现在 [BMIM][BF₄] 和 [BMIM][Tf₂N] 中 N₂ 的渗透性均较低，而在 [BMIM][PF₆] 中 N₂ 的渗透性明显更高。根据 CO₂ 的渗透数目和 N₂ 的渗透数目可以计算出膜的选择性，如图 2-3（b）所示。结果表明三种支撑离子液体膜均具有较好的 CO₂/N₂ 选择性（ α 数值大于 1），其中，[BMIM][BF₄] 和 [BMIM][Tf₂N] 的选择性远高于 [BMIM][PF₆] 且 [BMIM][BF₄] 选择性最好，具体计算结果见表 2-2。基于我们上述对 CO₂/N₂ 分离性能的计算结果，可以发现在相同的温压条件下，[BMIM][BF₄]/MoS₂ 具有更高的渗透性和选择性，是一种分离性能优异的膜材料。值得注意的是，在本工作中我们所关注的是高效分离 CO₂/N₂ 的阶段，因此仅在有限的模拟时长内进行计算，并选取气体分离性能最为稳定的阶段进行分析。根据后续的研究结果，发现当模拟时长延长，渗透室内和溶解在 SILM 中的气体分子浓度均大幅度降低，进而导致渗透压明显下降，膜分离性能达到饱和。在实际测试中，通常可以采用人工补料或者施加外压的手段来解决膜性能饱和问题。

表 2-2 三种二维离子液体支撑膜中的 CO₂/N₂ 选择性
Table 2-2 The CO₂/N₂ selectivity of three 2D-SILM

IL	[BMIM][BF ₄]	[BMIM][PF ₆]	[BMIM][Tf ₂ N]
Selectivity (α)	28.79	4.16	21.12

2.3.2 MoS₂-SILM 的 CO₂/N₂ 分离机制

三种离子液体/MoS₂ 复合膜的气体渗透率和选择性都在上文中有所展示，为了进一步探究三种 MoS₂-SILM 中气体跨膜传输机制的差异，以及明确渗透率和选择性的由来，本节对三种 MoS₂-SILM 中 CO₂/N₂ 的传输行为进行分析。

前期的工作已经表明在 MoS₂-SILM 进行 CO₂/N₂ 分离的过程中，存在着几种微观相互作用，包括气体分子与离子液体之间的相互作用，离子液体中阴阳离子之间的相互作用以及支撑膜与离子液体之间的相互作用，并且这些相互作用对于气体的分离过程具有

重要影响。因此，下文基于三种相互作用和对应结构对 CO₂/N₂ 的传输特征和分离机制展开了详细讨论。

首先，对气体与离子液体间的相互作用能进行了计算，结果如图 2-4 (a) 所示。通常来说，气体与离子液体之间较强的相互作用会导致离子液体较强的气体亲和力，而与气体亲和力直接相关的膜性能是气体在离子液体中的溶解度。气体在离子液体中的溶解度是影响气体跨膜传输的重要因素，较大的气体溶解度可以促使在渗透室和离子液体支撑膜之间产生浓度差，进而形成化学势，而这种化学势是气体跨膜传输的渗透驱动力。

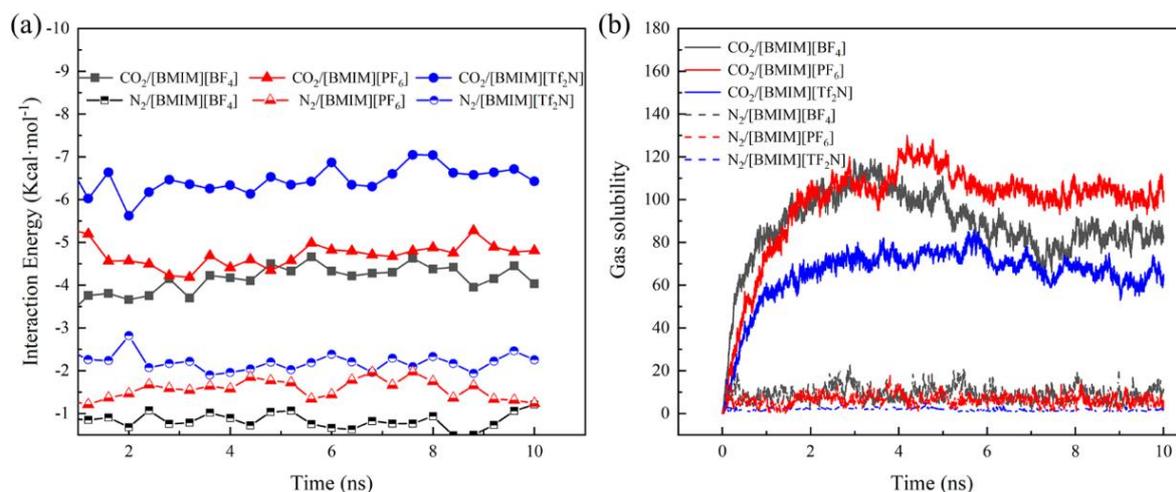


图 2-4 (a) 为 MoS₂ 层间 [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [BMIM][Tf₂N] 与 CO₂ (N₂) 之间的平均相互作用能; (b) 为 CO₂ (N₂) 在三种层间离子液体中的溶解数目

Fig.2-4 (a) is the average interaction energy between [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [BMIM][Tf₂N] and CO₂ (N₂) in the MoS₂ layers; (b) is the dissolved number of CO₂ (N₂) in three interlayer ionic liquids

图 2-4 (a) 的结果表明 CO₂ 与 [BMIM][Tf₂N] 之间的相互作用能较大，CO₂ 与 [BMIM][PF₆] 之间的相互作用能次之，而 CO₂ 与 [BMIM][BF₄] 之间的相互作用能最小，这意味着 [BMIM][Tf₂N] 应该具有更强的 CO₂ 亲和力，这与已有的实验结论一致^[61]。除了上述的相互作用之外，第二个影响气体溶解性能的因素是离子液体在受限空间内的自由体积，通常来说，自由体积越大，气体的溶解空间越大，溶解性能越好。采用 Material Studio 进行相关计算，计算结果如图 2-5 (a) 所示。结果表明 [BMIM][BF₄] 在二维层间具有最大的自由体积，[BMIM][PF₆] 次之，[BMIM][Tf₂N] 最小。综合考虑气体/离子液体间的相互作用和自由体积两个影响因素，[BMIM][PF₆] 具备适中的 CO₂ 亲和力和适中的层间自由体积，这有利于 CO₂ 在层间的溶解过程，可以产生较大的渗透驱动力，进而得到较好的气体渗透率。这一结论在图 2-4 (b) 得到了证实。图 2-4 (b) 表明 CO₂ 在三种层间离子液体中的溶解性能满足大小关系：[BMIM][PF₆] > [BMIM][BF₄] > [BMIM][Tf₂N]，这与我

们上述的计算结果保持一致。

在上面的计算中主要针对 CO_2 渗透驱动力，即化学势做出了分析，结果表明层间 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 可以溶解较多的 CO_2 ，存在较大的 CO_2 渗透驱动力。然而，在气体的跨膜传输过程中除了驱动力还存在一定的传输阻力。这种传输阻力同样源于扩散的气体分子与层间离子液体之间的相互作用，较高的相互作用能意味着参与扩散的气体分子从当前位点迁移到下一个吸附位点时会面临较大的势垒。从图 2-4 (a) 中可以发现在 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 中存在着最小的 CO_2 传输阻力而在 $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中的 CO_2 传输阻力非常大，满足以下关系： $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{BMIM}][\text{PF}_6] > [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 。综合考虑 CO_2 在三种层间离子液体中受到的渗透驱动力和传输阻力，受限空间内的 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 具有足够大的渗透驱动力和最小的传输阻力，进而得到了最佳的 CO_2 渗透率；而 $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 具备较低的渗透驱动力，同时受到最大的传输阻力进而导致最差的 CO_2 渗透性能。而对于 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ，其中存在着最大的渗透驱动力和适中的传输阻力，亦可以产生很高的 CO_2 渗透率。这种驱动力和传输阻力也正是三种 $\text{MoS}_2\text{-SILM}$ 中 CO_2 渗透率产生差异性的重要原因。

此外，上一节的计算结果表明 $\text{MoS}_2\text{-SILM}$ 中 N_2 的渗透率均较小且远低于 CO_2 的渗透率，且三种 $\text{MoS}_2\text{-SILM}$ 的 CO_2/N_2 选择性存在较大差异。因此，我们采用同样的方法对 N_2 进行了分析。如图 2-4 (a) 所示， N_2 与三种层间离子液体间的相互作用能遵循着以下关系： $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{BMIM}][\text{PF}_6] > [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ，这意味着在 $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中存在较大的 N_2 传输阻力， $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 次之， $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 中的 N_2 传输阻力最小。根据 2-4 (b) 所示的 N_2 溶解性能，层间 $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中溶解的 N_2 数目最少， $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 与 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 溶解的略多。经过对单位时间内的溶解数值进行统计平均，得出以下结论： $[\text{BMIM}][\text{PF}_6] > [\text{BMIM}][\text{BF}_4] > [\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ，这与 N_2 的渗透驱动力的顺序一致。综合考虑 N_2 在三种层间离子液体中受到的渗透驱动力和传输阻力， $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中存在最大的传输阻力和最小的渗透驱动力进而导致最差的 N_2 渗透率； $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 中的传输阻力最小但是驱动力也较小，因而 N_2 渗透率次之；而 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 中存在适中的传输阻力和最大的渗透驱动力进而导致相对较高的 N_2 渗透率，这也与图 2-3 (a) 中的结果保持一致。

而 CO_2/N_2 的选择性与 CO_2 和 N_2 在 $\text{MoS}_2\text{-SILM}$ 中渗透率的比值息息相关，较高的 CO_2 渗透率和较低的 N_2 渗透率有利于气体分离性能的提升。通过上述对 CO_2 和 N_2 渗透

率的讨论，三种 MoS₂-SILM 的 CO₂/N₂ 选择性可以得到合理的解释，并证实了层间 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 具备最高的 CO₂ 渗透率的同时也仅有较低的 N₂ 渗透率，是一种性能优异的分膜材料。同时也可以说明气体与离子液体间的相互作用主要决定了气体的溶解性和选择性。

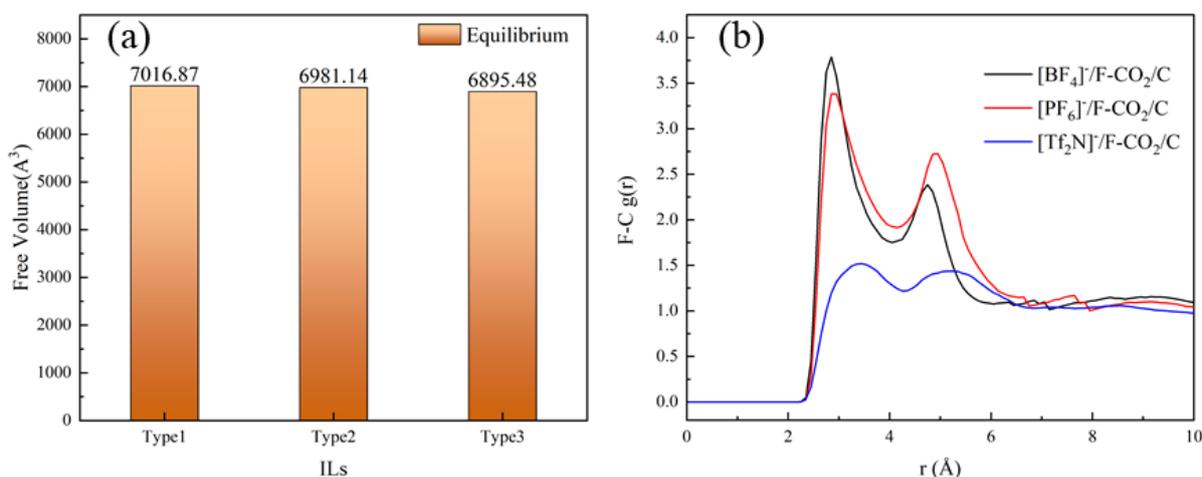


图 2-5 (a) 为 MoS₂ 层间离子液体的自由体积，Type1 是 [BMIM][BF₄], Type2 是 [BMIM][PF₆], Type3 是 [BMIM][Tf₂N]; (b) 为阴离子中的 F 原子与 CO₂ 中的 C 原子之间的径向分布函数 (RDF)

Fig.2-5 (a) is the free volume of the ionic liquid between MoS₂ layers, Type1 is [BMIM][BF₄], Type2 is [BMIM][PF₆], and Type3 is [BMIM][Tf₂N]; (b) is the Radial distribution function (RDF) between F(anion) and C(CO₂)

在上述的讨论中对气体分子与离子液体之间的相互作用进行了详细描述。除此之外，以往的研究表明阴离子与 CO₂ 之间可能存在着路易斯酸碱相互作用^[85]，并且，这种相互作用与分子间距离紧密相关。因此，在图 2-5 (b) 中计算了 CO₂ 中的 C 原子和阴离子中的 F 原子之间的径向分布函数 (Radial Distribution Function, RDF)，进一步揭示了 CO₂ 与三种阴离子之间的微观相互作用。图 2-5 (b) 中峰值对应的横坐标值代表着 F-C 原子间的作用距离，且三种离子液体中均存在着两个峰值，计算结果表明 [BMIM][BF₄] 与 CO₂ 的作用距离较短，路易斯酸碱相互作用应该较强。其次，对 RDF 的峰值区域进行积分计算，结果表明 [BMIM][PF₆] 的峰值区域积分面积最大，意味着 [BMIM][PF₆] 具有更高的单位溶解性能，这与图 2-4 (b) 的结论一致。

本节中讨论的第二种相互作用为阴阳离子间的相互作用能，它与三种离子液体的粘度性质息息相关。目前市面上常用于 CO₂ 吸附的离子液体粘度均较大，而这也是阻碍离子液体走向工业应用的主要因素之一。而研究表明离子液体的粘度性质与阴阳离子间的相互作用存在一定关联，通常来说，较强的离子间相互作用会导致较高的粘度，进而降

低了 CO₂ 的溶解能力和渗透率^[87]。图 2-6 (a) 计算了三种 2D-SILM 中阴阳离子间的相互作用能，结果表明[BMIM]⁺与[Tf₂N]⁻之间的相互作用能 (-42.50 Kcal/mol) 远大于另外两种离子液体 ([BMIM][BF₄]和[BMIM][PF₆]分别为-31.60 Kcal/mol, -30.50 Kcal/mol)，这意味着[BMIM][Tf₂N]具有更大的粘度，不利于 CO₂ 的渗透。而对于[BMIM][BF₄]和[BMIM][PF₆]，它们的阴阳离子间相互作用能较接近而且较低，这导致了较好的 CO₂ 渗透性，如图 2-3 所示。此外，阴阳离子间的相互作用可能会进一步影响离子在层间的分布。从图 2-6 (b) 和 2-6 (c) 中可以看出，三种层间离子液体的阴阳离子均呈现层式分布结构，但是略有不同。三种阳离子的分布情况基本接近 ([BMIMB]⁺, [BMIMP]⁺, [BMIMT]⁺代表不同离子液体中的[BMIM]⁺)，即大量的阳离子出现在靠近膜的两侧，少量的阳离子出现在中央区域。对于阴离子，在阳离子的强烈吸附作用下，[Tf₂N]⁻在层间的分布仍然较为均匀，没有很明显的分层趋势，而其余两种阴离子的分布结构则较为相似，均表现出明显的分层现象，这可能与[Tf₂N]⁻的较大体积和较大的粘度有关。另一方面，对比图 2-6 (b) 和 2-6 (c)，可以发现阳离子 ([BMIM]⁺) 与三种阴离子 ([BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [Tf₂N]⁻) 的密度峰值所出现的位置表现出“错位”现象，这有利于提供更多的气体扩散空间，进一步提高了气体渗透效率。

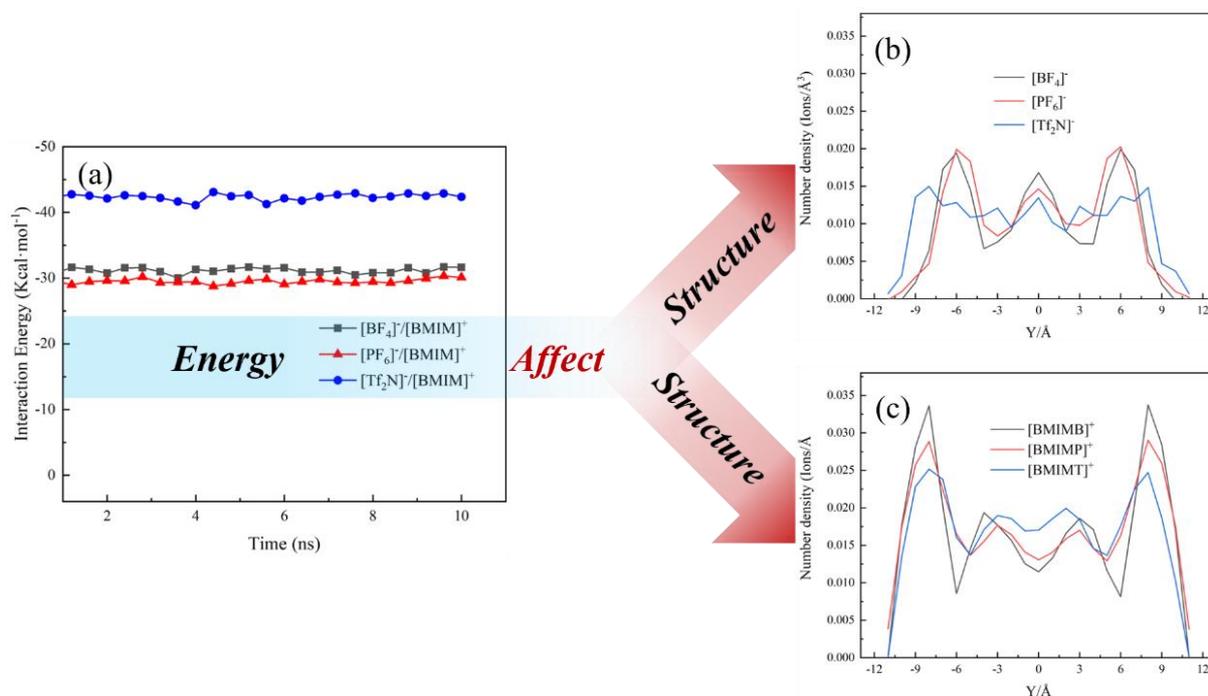


图 2-6 (a) 为受限空间内不同离子液体的阴阳离子之间的相互作用能；(b) 和 (c) 分别为阴离子和阳离子的密度分布

Fig.2-6 (a) is the interaction energy between anion and cation in different confined ionic liquids; (b) and (c) are the density distribution of ions

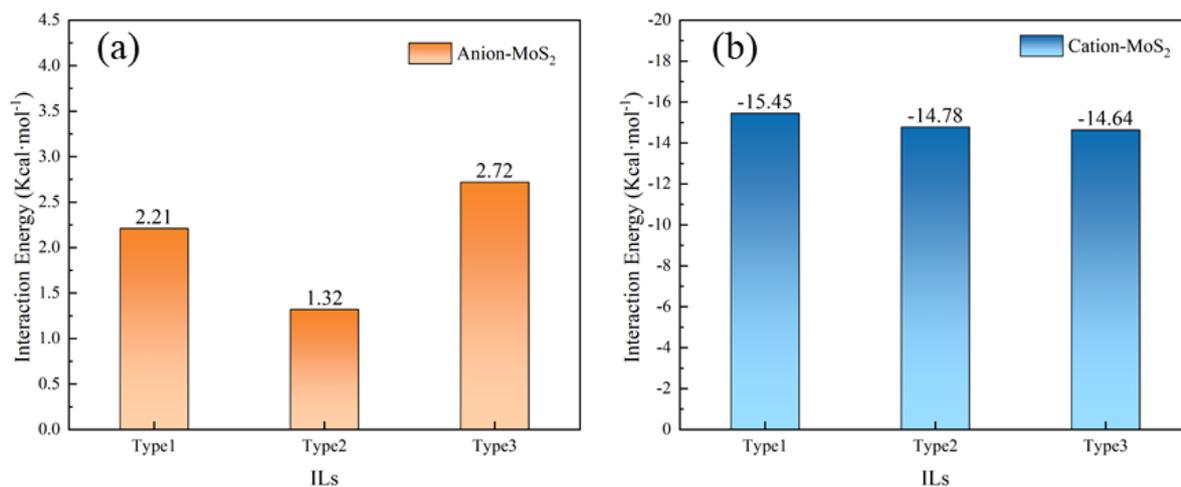


图 2-7 (a) 为 MoS₂ 与阴离子之间的相互作用能；(b) 为 MoS₂ 与阳离子之间的相互作用能。Type1 代表 [BMIM][BF₄], Type2 代表 [BMIM][PF₆], Type3 代表 [BMIM][Tf₂N]; 正负值分别代表排斥和吸引作用

Fig.2-7 (a) is the interaction energy between MoS₂ and anions; (b) is the interaction energy between MoS₂ and cations. Type1 represents [BMIM][BF₄], Type2 represents [BMIM][PF₆], Type3 represents [BMIM][Tf₂N]. positive (negative) values represent repulsion (attraction)

本节中讨论的第三种相互作用为 MoS₂ 支撑膜与离子液体之间的相互作用。在整个气体分离过程中, MoS₂ 对于层间结构的形成显得十分关键。在图 2-7 中分别计算了不同阴阳离子与 MoS₂ 之间的相互作用能。如图所示, 阴离子对 MoS₂ 表现出排斥作用 (分别为 2.21 Kcal/mol, 1.32 Kcal/mol, 2.72 Kcal/mol), 而阳离子对 MoS₂ 表现出明显的吸引作用 (-15.45 Kcal/mol, -14.78 Kcal/mol, -14.64 Kcal/mol), 可以发现 [Tf₂N]⁻ (Type3) 与 MoS₂ 之间具有略强的排斥作用而阳离子 [BMIM]⁺ (Type1) 与 MoS₂ 之间的吸引作用略强。这可能与阴阳离子本身的结构有关, 也说明了阴离子的种类会对于阳离子与 MoS₂ 之间的相互作用会造成一定影响。对比图 2-7 (a) 和图 2-7 (b) 可以发现 MoS₂ 对阳离子的吸引作用均较强, 而 MoS₂ 对阴离子的排斥作用均较弱。值得注意的是, 离子液体中阴阳离子间的相互作用能明显强于上述所计算的离子液体与 MoS₂ 间的相互作用能, 这意味着阴阳离子间的相互作用在分层结构的形成过程起着主导作用, 这可以很好地解释阴阳离子为何能够“错落”出现在靠近 MoS₂ 两侧的区域而不是被割裂开。基于以上对相互作用的讨论, 离子液体在层间的分布特征可以得到合理的解释, 另一方面, 已有的研究表明离子液体中阴离子的种类对于气体的渗透性能具有更大的影响^[77], 因此, 我们进一步对阴离子构成的通道结构进行分析, 在图 2-8 中通过 MATLAB 绘制了三种阴离子的层间分布结构。

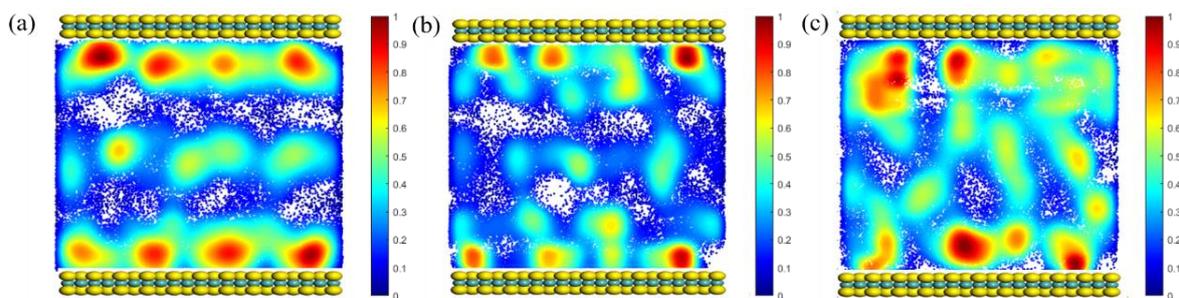


图 2-8 (a) 为 MoS₂ 层间[BF₄]⁻的分布图；(b) 为 MoS₂ 层间[PF₆]⁻的分布图；(c) 为 MoS₂ 层间 [Tf₂N]⁻的分布图

Fig.2-8 (a) is the density map of [BF₄]⁻; (b) is the density map of [PF₆]⁻; (c) is the density map of [Tf₂N]⁻; red region indicates the high probability of finding an anion and blue region indicates the lower probability

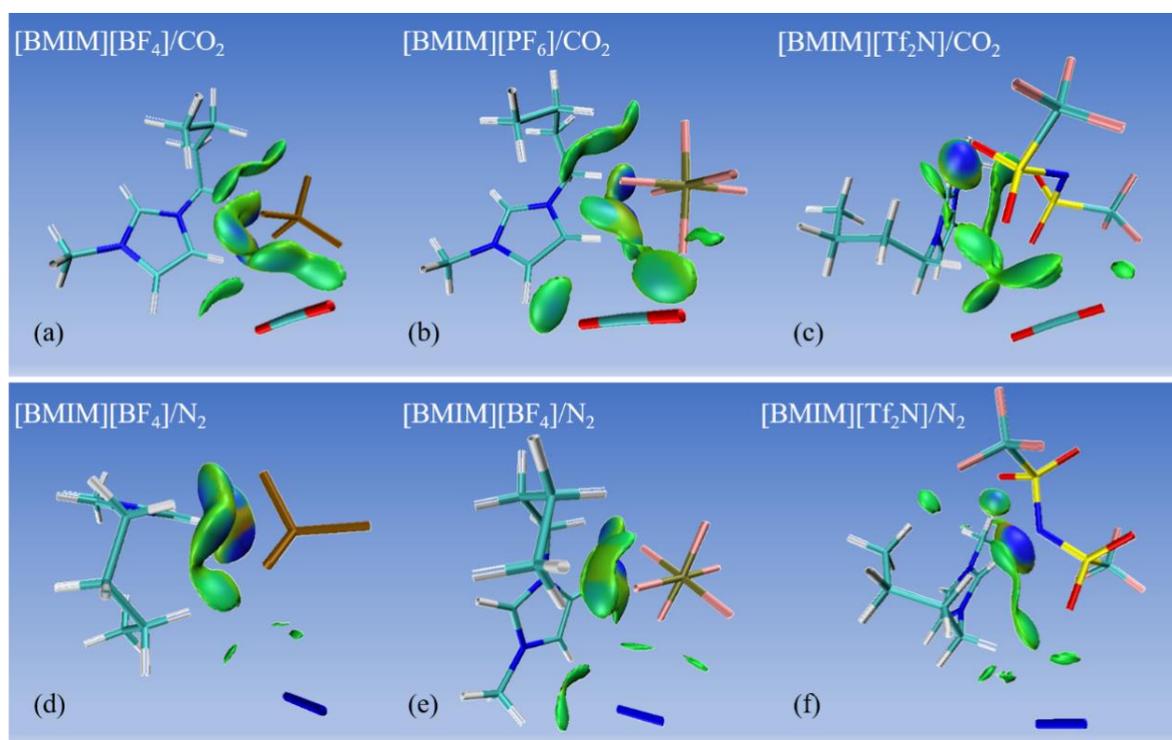


图 2-9 研究系统中的 IGM 等势面。绿色代表弱吸引作用，蓝色代表较强吸引作用，红色代表排斥作用

Fig.2-9 IGM iso-surfaces of the studied systems. Weak attractions are showed by green isosurface, strong attractions are showed by blue isosurface, and repulsion are showed by red isosurface

如图 2-8 所示，[BF₄]⁻在层间呈现出两条清晰有序的通道结构（图 2-8 (a)），[PF₆]⁻在层间呈现出略微无序化的通道结构（图 2-8 (b)），而在层间[Tf₂N]⁻中存在极为混乱的渗透通道（图 2-8 (c)）。毫无疑问，较为清晰有序的通道结构有利于 CO₂ 的跨膜传输过程。因此，从气体渗透途径的角度亦可以揭示三种离子液体对于气体的渗透能力应该遵循着[BF₄]⁻>[PF₆]⁻>[Tf₂N]⁻，这与我们上述的模拟计算结果是一致的。

为了进一步揭示原子水平的气体-离子液体的作用机制,我们采取了 DFT 中的独立梯度模型(IGM)考察分子间弱相互作用并通过 Multiwfn 程序包进行绘制,其中,相互作用的强度和类型可以通过 VMD 软件进行可视化描述,如图 2-9 所示。根据图中不同气体/离子液体系统中的 IGM 等势面分布情况,可以发现 CO₂ 与离子液体间存在较多绿色等势面。具体而言, [BMIM][Tf₂N]与 CO₂ 间存在最多的蓝色等势面, [BMIM][PF₆]相较于 [BMIM][BF₄]存在更多的绿色等势面(与 CO₂ 之间),这表明 CO₂ 与离子液体之间存在较强的相互作用,且 [BMIM][Tf₂N]对 CO₂ 具有更强的吸引能力, [BMIM][PF₆]次之。此外,图中所呈现出的等势面位置均位于阴离子的氟原子或者氧原子周围,进一步揭示了阴离子对于气体的优异吸附能力。另一方面,在三个气体/离子液体系统中 N₂ 与离子液体之间几乎不存在绿色等势面,表明这些咪唑型离子液体对于 N₂ 的吸附能力较弱,这有利于 CO₂/N₂ 的分离过程。

基于以上在 2D-SILM 中对 CO₂/N₂ 分离机制的讨论,我们可以明确知晓层间离子液体中存在的三种相互作用的差异性和重要性,以及层间离子液体的结构特征,而这或许是导致层间离子液体中气体快速传输的重要原因。另一方面,相较于体相结构,受限空间给离子液体以及气体分离性能带来的影响也需要进一步探讨。因此,我们选用性能表现最佳的 [BMIM][BF₄]结构,采用体相模型与上述的 MoS₂ 受限模型进行对比,探究受限空间对离子液体和气体分离性能的影响。结果如图 2-10 所示。

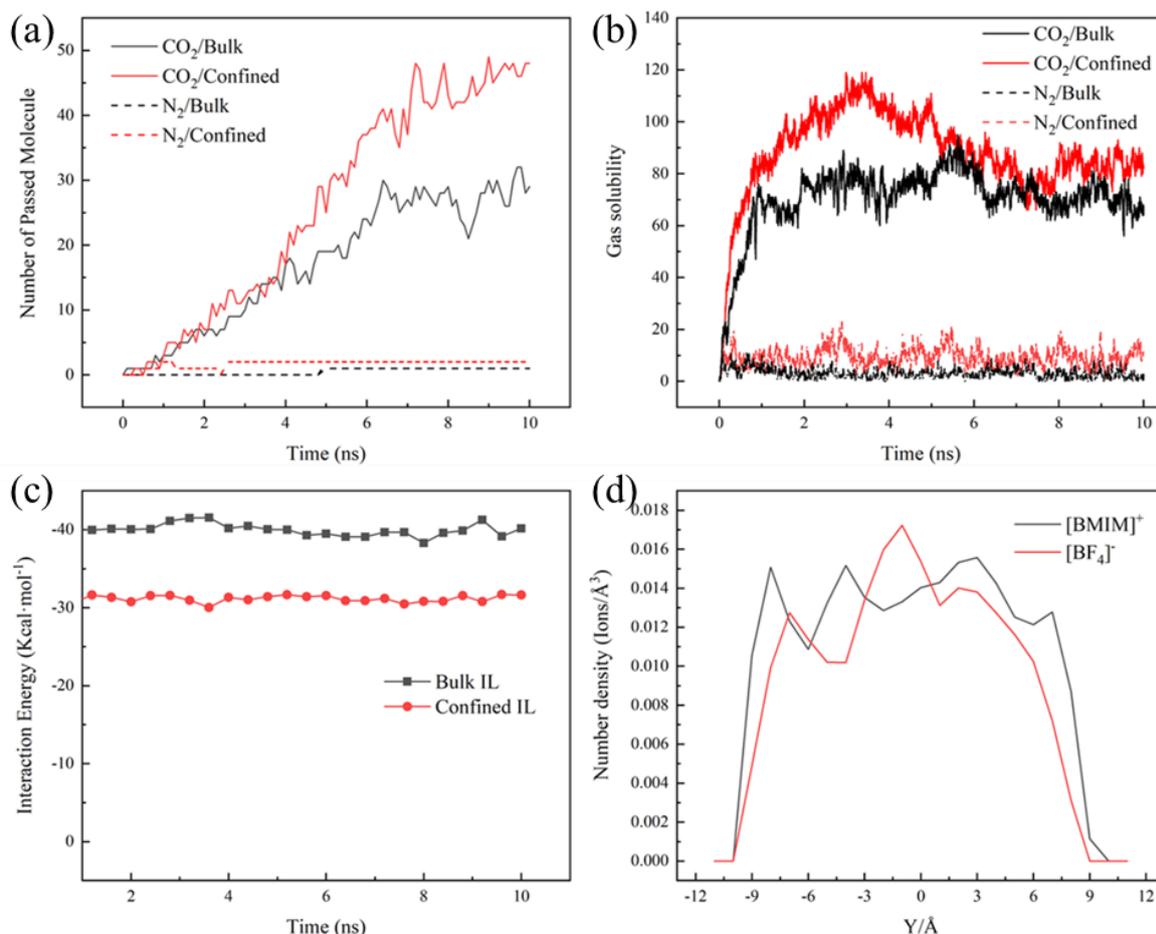


图 2-10 (a), (b), (c) 分别为体相/受限条件下的气体的渗透数目、气体溶解数目、离子液体中阴阳离子间的相互作用能；(d) 为受限条件下的离子液体分布

Fig.2-10 (a), (b) and (c) are the number of gas permeation, gas solubility, and interaction energy between anions and cations in the bulk IL and confined IL, respectively; (d) is the number density of ions in the bulk IL

研究表明在相同的温压条件下(298K, 4.9MPa), 相较于体相结构中的渗透率, 受限空间内的离子液体可以提升 CO₂ 的渗透率接近 50% (图 2-10 (a)) 而不会对 N₂ 的渗透率造成较大影响, 这可以归因于如下几种因素。首先, 在受限空间内离子液体表现出更强的 CO₂ 溶解能力, 相较于体相环境提升了约 10% (图 2-10 (b))。基于上述工作中我们对溶解度的分析, 更高的气体溶解度可以形成更强的气体渗透驱动力进而加速气体在 MoS₂ 层间的渗透过程。其次, 如图 2-10 (c) 所示, MoS₂ 层间离子液体中的阴阳离子间相互作用能 (约为-31.50 Kcal/mol) 远低于体相中的阴阳离子间相互作用能 (约为-40.23 Kcal/mol), 这意味着层间离子液体具有更小的粘度, 有利于气体分子的传输过程。另一方面, 通过对受限空间和体相中离子液体的结构分布进行对比研究, 我们发现体相中的离子液体更趋向于均匀分布并且阴阳离子的分布较为紧凑 (图 2-10 (d)), 这

与上述受限空间中的离子液体结构大不相同（图 2-6 (b)，图 2-6 (c)）。通常来说，这种结构紧凑且均匀的体相分布不利于气体的快速传输。

2.4 本章小结

在本章工作中，构建了三种具有较强 CO₂ 吸附性能的咪唑型支撑离子液体膜和体相的咪唑型离子液体膜，并采用全原子分子动力学模拟的方法研究了三种层间离子液体的 CO₂/N₂ 分离性能和分离机制。

首先，计算了三种咪唑型支撑离子液体膜的 CO₂/N₂ 分离性能并分别对气体渗透率和选择性进行了分析。结果表明[BMIM][BF₄]/MoS₂ 在相同的室温条件下，具有更高的气体渗透率和选择性，是一种分离效率较高的膜材料。为了进一步揭示三种咪唑型离子液体支撑膜分离机制的差异，我们对离子液体的分布、气体溶解度以及各种相互作用能等参数展开了详细讨论，并从渗透能力和传输阻力两个方面对三种层间离子液体进行了对比。结果表明层间[BMIM][BF₄]中具有较强的 CO₂ 渗透驱动力和较小的 CO₂ 传输阻力，并且具有清晰有序的气体渗透途径，可以实现 CO₂ 的快速传输；同时，N₂ 的渗透驱动力较弱，难以实现跨膜传输。此外，气体与离子液体间的相互作用、阴阳离子间的相互作用、以及支撑膜与离子液体间的相互作用在 CO₂/N₂ 分离过程中均表现出了重要的作用。具体而言，气体与离子液体间的相互作用决定了气体的溶解能力和选择性；而阴阳离子间的强相互作用以及离子液体与支撑膜间的相互作用共同导致了层间离子液体的层状分布。

最后，针对体相和受限空间内的离子液体进行了分离性能和分离机制的对比研究。结果表明受限空间内的离子液体具有明显的分层结构、较小的阴阳离子间相互作用能、较强的气体溶解性能；而体相离子液体的分布更为均匀且紧凑，阴阳离子间相互作用能较大并且气体溶解性能较弱。因此，受限空间内的离子液体相较于体相离子液体，CO₂ 的渗透率得到了大幅度提升。

第三章 层间距对 2D-SILM 的 CO₂ 分离性能的影响

3.1 引言

在我们上章节的研究中，二维支撑膜材料所构成的受限空间对 2D-SILM 的分离性能有着重要的影响，并且与体相的结果截然不同。模拟结果表明，受限空间内的离子液体分布和离子液体性质相较于体相有着较大的差异，在受限空间中的离子液体具有明显的分层结构、较小的阴阳离子间相互作用能和较强的气体溶解性能，进而表现出最佳的 CO₂ 渗透性能。另一方面，支撑膜层间距的大小决定着受限空间的结构性质，层间距的变化可能会进一步影响层间离子液体的结构和性质，进而导致气体的分离性能发生变化。这种变化趋势也从已有的实验研究中得到了部分论证。武汉大学的付磊团队和天津大学姜忠义团队多年来关于二维材料的层间性能展开了系列研究，并提出电化学方法和垂直生长的方法来控制合成具有特定层间距的二维材料^[88]。研究结果表明超大层间距的二维薄膜具有极佳的渗透性能，可以广泛地应用于气体和油水分离领域当中。由此可见，控制适宜的层间距有利于实现高效的膜分离过程。而分子模拟技术能够从微观角度揭示层间距与分离膜性能间的构效关系，在设计合成高效分离膜的研究领域中具有独特的优势。

因此，在本章中采用分子动力学模拟方法，选取上述性能优异的 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 复合膜，进一步研究了 2D-SILM 中支撑膜（MoS₂）层间距对复合膜分离性能的影响机制，并从离子液体和气体的角度阐述了层间性质随层间距的变化趋势。

3.2 模型及模拟方法

3.2.1 模型构建

本章依然采用分子动力学模拟的方法，图 3-1 展示了 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 的结构，其中， d 表示二维 MoS₂ 的层间距。在 Material Studio 中通过测量工具结合实验背景，对层间距 d 进行人为调控。为了继续深化上章节的研究，本章中的初始离子液体和 MoS₂ 模型取均自上章节。用两层 MoS₂ 纳米片和离子液体复合形成初始 SILM 结构，MoS₂ 层间距在初始结构 23 Å 的基础上，依次设置为 20 Å、23 Å、26 Å、28 Å、30 Å。每个 SILM 模型中填充的离子液体 [BMIM][BF₄] 数目均为 63 对。其次，在右侧构建真空腔室作为渗透室，左侧均匀填充混合气体 CO₂/N₂ 作为进料室（图 2-2）。在系统的最左侧和最右侧

放置刚性氩板用以保证恒定体积，根据理想气体方程进行计算，进料室初始气体压强约为 4.9 Mpa，而渗透室初始压强为 0 Mpa。整个模拟系统的尺寸为 32 Å × 80 Å × 330 Å，在边界的三个方向上设置周期性条件。

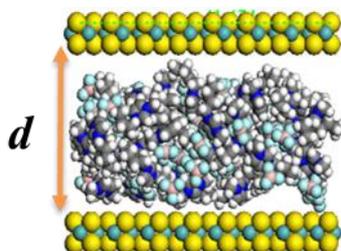


图 3-1 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 层间结构示意图

Fig.3-1 Schematic diagram of [BMIM][BF₄]/MoS₂ inter-layer structure

3.2.2 模拟参数设置

本章模拟中采用的基础参数与上章节基本保持一致。截断半径设置为 12 Å，整个模拟过程是在 NVT 系综中进行。每个初始构型先在 Material Studio 中运行 2 ns 动力学模拟以实现初始平衡状态，再进行后续模拟研究。LAMMPS 分子动力学模拟的时间步长为 1 fs，每隔 1 ps 进行一次数据收集，模拟温度为 298 K，每个模型的模拟时长为 12 ns，采用稳定状态的 10 ns 进行数据的分析计算。采用 TCL 脚本语言编写了气体分子数统计程序以及密度分析程序，并通过 MATLAB 编写脚本语言可视化气体分子的传输过程。

3.3 结果与讨论

3.3.1 不同层间距 MoS₂-SILM 的 CO₂/N₂ 分离性能

在上章节的研究中已经证实了离子液体的种类与 MoS₂-SILM 的分离性能和作用机制紧密相关。而作为 MoS₂-SILM 的另一种组分—MoS₂ 亦是影响 MoS₂-SILM 分离性能和分离机制的重要因素。在本节模拟工作中，经过多次测试和调研，设置了 5 个不同的间距（20 Å、23 Å、26 Å、28 Å、30 Å），在不同的层间距下，[BMIM][BF₄]/MoS₂ 的 CO₂/N₂ 分离性能表现出明显的差异，计算结果见图 3-2。

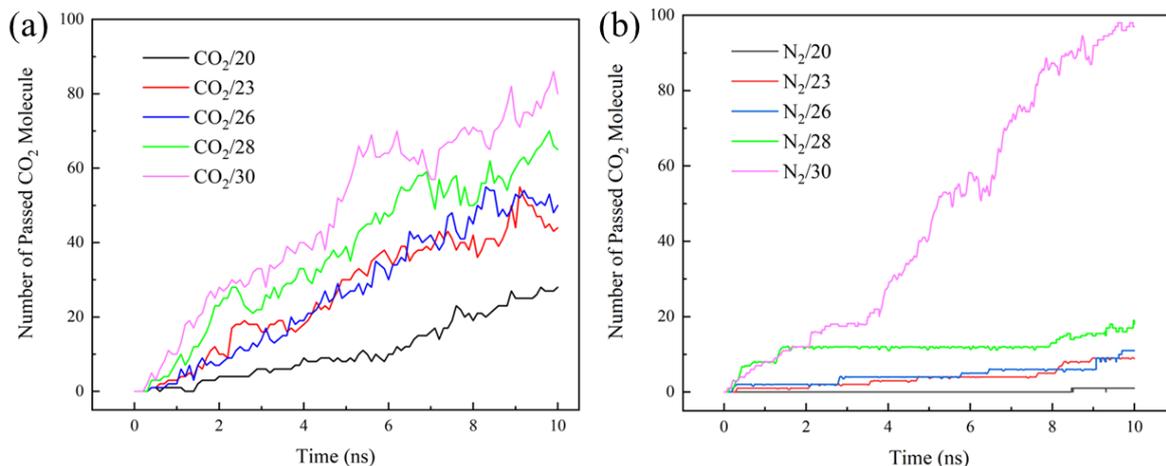


图 3-2 (a) 为不同层间距下 CO₂ 的渗透率；(b) 为不同层间距下 N₂ 的渗透率

Fig.3-2 (a) is the permeability of CO₂ under different interlayer spacing; (b) is the permeability of N₂ under different interlayer spacing

如图所示，在不同的层间距下，CO₂ 的渗透率具有明显的差异，尤其是当层间距较大时（30 Å），这种差异更为明显。具体而言，在层间距为 20 Å 时，CO₂ 的渗透率经过拟合计算约为 1.32×10^6 GPU，远小于 $d=23$ Å 时得到的 CO₂ 的渗透率 (2.26×10^6 GPU)。这意味着当初始层间距较小时，适当的增大层间距，可以快速提升 CO₂ 的渗透性能。随着层间距的进一步增大， $d=26$ Å 时 CO₂ 的渗透率仍然维持着一个相对平稳的状态，约为 2.27×10^6 GPU，与 $d=23$ Å 时的渗透性能相当。而随着进一步增大层间距， $d=28$ Å 时 CO₂ 的渗透率有了明显的提升，约为 2.46×10^6 GPU；当 $d=30$ Å 时，CO₂ 的渗透率相对于初始构型 $d=23$ Å 时的结果已经有了大幅度的提升，约为 3.00×10^6 GPU。

另一方面，N₂ 的渗透率随着层间距的增大呈现出的变化趋势是：在层间距极小时 ($d=20$ Å) 几乎不存在 N₂ 渗透；在层间距逐步增大时 ($d=23$ Å ~ 26 Å)，N₂ 渗透率仍然较小且维持稳定；而随着层间距进一步增大 ($d=30$ Å) N₂ 的渗透率发生突变，几乎与 CO₂ 的渗透率相当。根据 CO₂ 渗透率和 N₂ 渗透率可以计算出膜的选择性，计算结果见表 3-1。由图可见，随着层间距的增大 ($d=20$ Å ~ 26 Å)，MoS₂-SILM 的选择性表现出下降趋势，但是仍然维持着较好的效果 ($\alpha > 16$)。而当 d 增大至 28 Å ~ 30 Å 时，MoS₂-SILM 的选择性骤然下降并最终失去分离效果 ($\alpha < 1$ 可视为没有分离效果)。综上所述，二维支撑离子液体复合膜的渗透率和选择性与层间距有着非常紧密的联系，随着层间距增大，通常来说渗透率会有所提升，而选择性却会下降。因此，综合渗透率和选择性的数值，当 $d=23$ Å ~ 26 Å 时，CO₂ 的渗透率较大且可以维持较强的 CO₂/N₂ 选择性，这为实验合成以及工业制备 MoS₂-SILM 提供了重要指导依据。

表 3-1 不同层间距的 MoS₂-SILM 中的 CO₂/N₂ 选择性
 Table 3-1 The CO₂/N₂ selectivity of MoS₂-SILM with different layer spacing

Distance (Å)	20	23	26	28	30
Selectivity (α)	28.87	16.92	16.46	6.70	0.89

3.3.2 不同层间距 MoS₂-SILM 的 CO₂/N₂ 分离机制

在上述的模拟实验中，不同层间距的 MoS₂-SILM 分离性能表现出明显的差异性，在本节中进一步研究了层间距对 MoS₂ 受限空间内离子液体的影响。本节中采用了分子动力学模拟方法，使用 VMD 和 MATLAB 后处理软件进行数据分析。

首先，我们统计了在五个不同层间距下层间离子液体的密度分布，如图 3-3 所示。由图可知，在 MoS₂ 受限空间中阴离子[BF₄]⁻和阳离子[BMIM]⁺均表现出明显分层吸附现象且阳离子更倾向于吸附在 MoS₂ 支撑膜附近，这与以往的实验结论是一致的。具体而言，当层间距极小时 ($d = 20 \text{ \AA}$)，靠近 MoS₂ 支撑膜的两侧附着大量的离子液体，然而在中间区域仍然存在着均匀且较大的密度分布值 (图 3-3 (a))。随着层间距的增大 ($d = 23 \text{ \AA} \sim 26 \text{ \AA}$)，在靠近 MoS₂ 支撑膜的两侧阴阳离子的密度分布略微增大，而中间区域的密度值明显降低，呈现出多个明显的分层吸附结构 (图 3-3 (b)，图 3-3 (c))。这可以归因于层间距极小时，层间离子液体自由体积较小，中间区域的离子液体难以扩散，形成了密度较大的类固层结构。这种致密结构有益于 CO₂/N₂ 的选择性分离，但不利于气体的渗透传输；而层间距适当的增大，有益于中间区域离子液体向膜两侧吸附，从而形成多个明显的分层结构，进一步提升气体的渗透性能。这与我们上一节计算的渗透率结果保持一致。当层间距进一步增大时 ($d = 28 \text{ \AA}$)，靠近 MoS₂ 支撑膜的两侧的密度值进一步增大形成了更为明显的吸附层，而中间区域的密度值较低且趋于平缓，尤其是阳离子的分布趋向于均匀 (图 3-3 (e))。当层间距达到 30 \AA 时，这种两侧聚集而中间低密度分布的趋势更为明显 (图 3-3 (f))。这为气体的渗透提供了有利条件，但是不利于 CO₂/N₂ 的选择性分离。由此可知，层间距的大小对于受限空间中离子液体的结构分布具有重要影响，在已知的外界条件下，层间距会进一步加强/抑制气体的分离性能。控制 2D-SILM 层间距的大小范围，有益于形成多个分散的吸附层，为 CO₂ 的渗透传输提供有利条件，同时也可以保持分离膜的选择性。

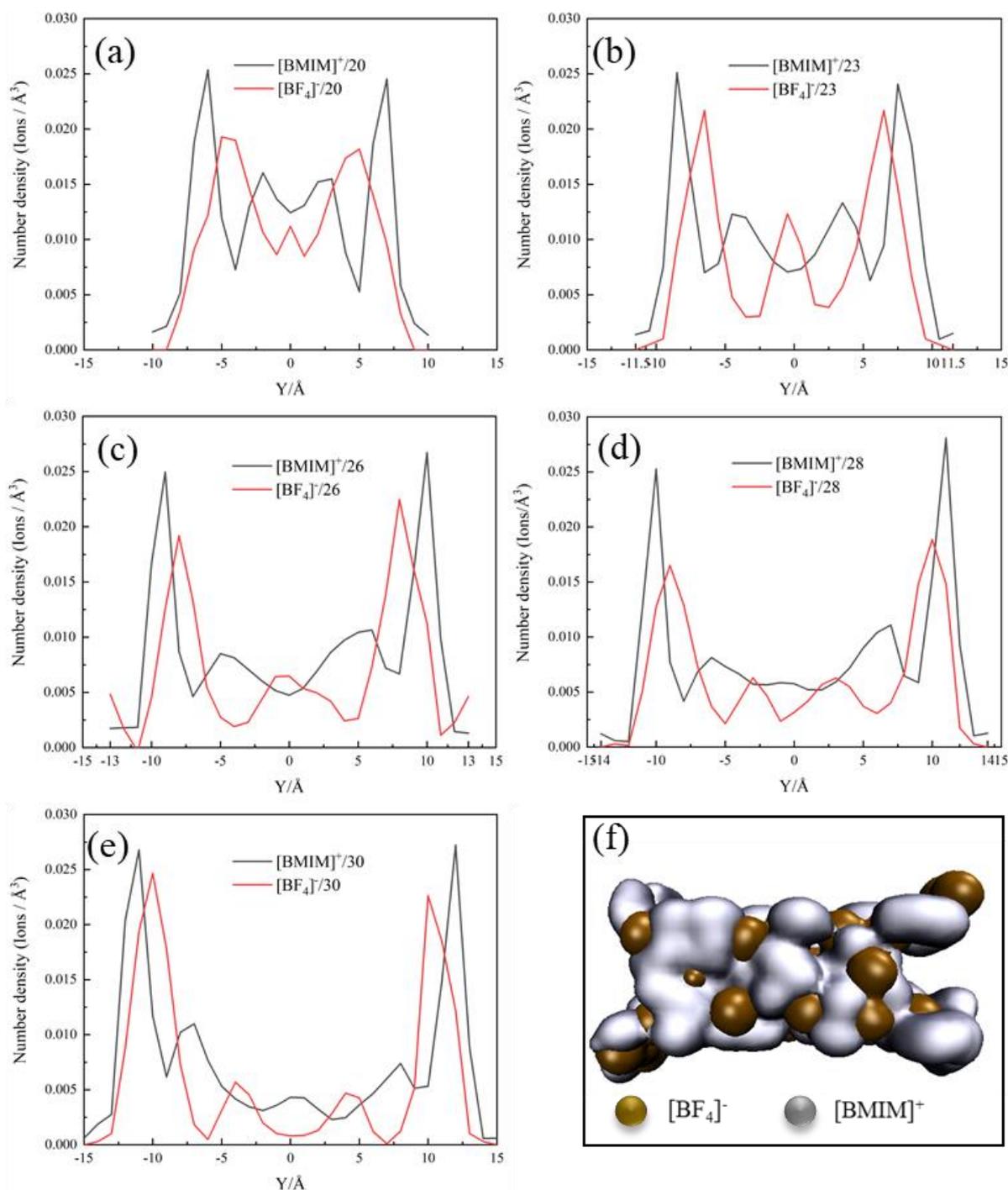


图 3-3 (a-e) 依次为 20 Å、23 Å、26 Å、28 Å 和 30 Å 时的层间离子液体分布情况。其中红色实线代表阴离子[BF₄]⁻，黑色实线代表阳离子[BMIM]⁺；(f) 为层间阴阳离子分布示意图
 Fig.3-3 (a-e) are the distribution of interlayer ionic liquids with the interlayer space of 20 Å, 23 Å, 26 Å, 28 Å and 30 Å. the red solid line represents anions [BF₄]⁻, the black solid line represents the cation [BMIM]⁺; (f) is the schematic diagram of the anion and cation distribution between layers

上章节的研究已经表明，咪唑型离子液体[BMIM][BF₄]具有较好的 CO₂ 吸附溶解能力，并且这种溶解能力促进了 CO₂ 的快速传输。在本节中对于不同层间距 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 中 CO₂ 传输行为采取了进一步分析，为了更加形象地表征 CO₂ 的传

输能力，采用 MATLAB 结合 VMD 中的动力学轨迹，统计了在整个模拟时长内 CO₂ 分子在不同受限空间内的扩散情况，绘制如图 3-4 所示。

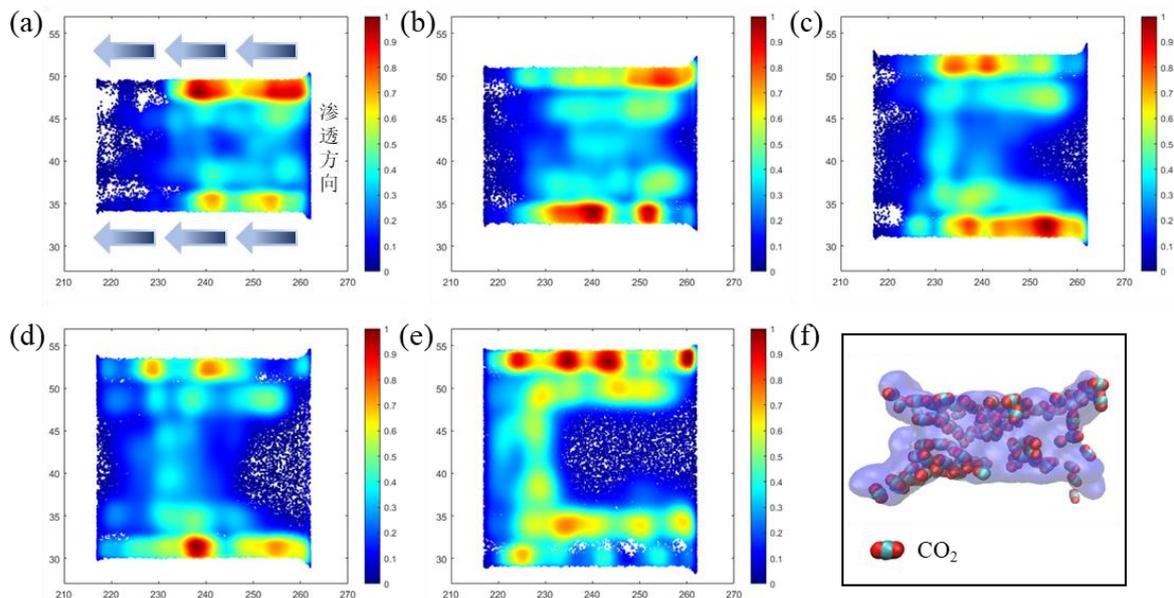


图 3-4 (a-e) 依次为 20 Å、23 Å、26 Å、28 Å、30 Å 时的层间 CO₂ 渗透情况。右侧为渗透入口，箭头代表渗透方向，其中颜色较深代表 CO₂ 分子有很大概率扩散到此处，横纵坐标对应模拟体系中原子的位置；(f) 为层间 CO₂ 溶解示意图

Fig.3-4 (a-e) show the CO₂ permeation of the MoS₂-SILM with the interlayer space of 20 Å, 23 Å, 26 Å, 28 Å and 30 Å. the right side is the permeation inlet, the arrow Represents the direction of penetration and the darker color means that CO₂ molecules have a high probability of spreading here. The abscissa and ordinate correspond to the position of the atom in the simulation system; (f) is the schematic diagram of the interlayer CO₂ dissolution

图 3-4 (a) 的结果表明在层间距极小时 ($d=20 \text{ \AA}$)，CO₂ 扩散的范围主要在靠近渗透入口一侧 (右侧明亮区域较多)，导致 CO₂ 渗透率较低，这与上节的计算结果保持一致。而随着层间距逐步增大 ($d=23 \text{ \AA} \sim 26 \text{ \AA}$)，CO₂ 开始趋向于向左侧扩散 (图 3-4 (b)，图 3-4 (c))，表现出强势的渗透性能。而当层间距进一步增大时 ($d=28 \text{ \AA} \sim 30 \text{ \AA}$)，CO₂ 能够较为自由地在层间进行扩散 (图 3-4 (d)，图 3-4 (e))，从而实现快速跨膜传输。此外，图 3-4 表明 CO₂ 气体趋向于在靠近 MoS₂ 两侧进行渗透传输，这可以归因于 [BMIM][BF₄] 在膜两侧的大量吸附，进而促进了 CO₂ 在膜两侧的吸附扩散行为。总体而言，在增大层间距的过程中，CO₂ 的传输能力明显增强，并且会大量吸附在靠近膜两侧的离子液体中进行跨膜传输。

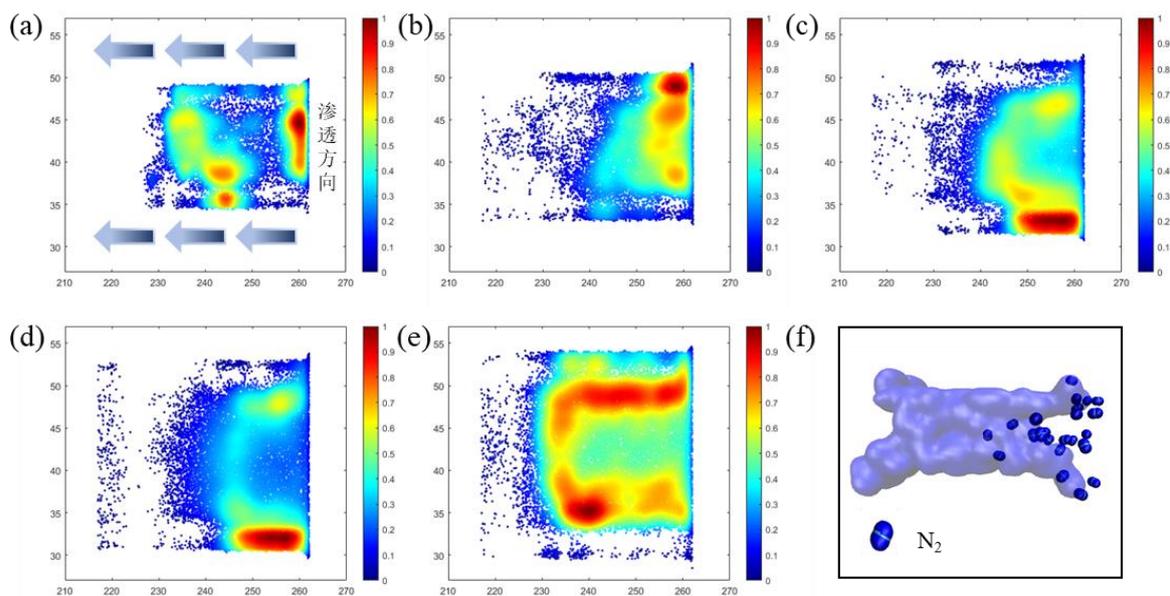


图 3-5 (a-e) 依次为 20 Å、23 Å、26 Å、28 Å、30 Å 时的 N₂ 渗透情况。右侧为渗透入口，箭头代表渗透方向，其中颜色较深（偏于明亮）代表 N₂ 分子有很大概率扩散到此处，横纵坐标对应模拟体系中原子的位置；(f) 为层间 N₂ 溶解示意图

Fig.3-5 (a-e) show the N₂ permeation of the MoS₂-SILM with the interlayer space of 20 Å, 23 Å, 26 Å, 28 Å, 30 Å. the right side is the permeation inlet, the arrow Represents the direction of penetration, where the darker color means that N₂ molecules have a high probability of spreading here; (f) is the schematic diagram of the interlayer CO₂ dissolution

我们进一步对 N₂ 的传输行为进行统计并与上述 CO₂ 的情况对比，用以分析 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 中选择性的变化，绘制结果如图 3-5 (a) 所示。研究表明在层间距逐渐增大的过程中 ($d = 20 \text{ \AA} \sim 28 \text{ \AA}$)，N₂ 始终聚集在靠近渗透入口一侧且吸附在 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 中的概率极小 (图 3-5 (b)，图 3-5 (c)，图 3-5 (c))；而当层间距达到 30 Å 时 (图 3-5 (e))，N₂ 的传输能力迅速增强。这也意味着在 MoS₂-SILM 中可能存在一个“拐点”，即在一定的层间距范围内 CO₂/N₂ 选择性能够维持较高的水平，而当层间距超过某一个范围时，由于 CO₂ 和 N₂ 的竞争性传输导致 CO₂/N₂ 选择性骤降并最终失去膜的分选性能。另一方面，根据图 3-4 和图 3-5 的结果可以发现 CO₂ (N₂) 在层间的传输行为与离子液体的分布紧密相关，更多的吸附层结构有利于气体的快速传输，并最终影响着 MoS₂-SILM 的分选性能。

基于上述对离子液体和气体的结构分布所进行的研究，在本节中进一步对离子液体和气体中的相互作用能进行了考察，并揭示了相互作用对 MoS₂-SILM 分选性能的影响机制。上章节中的研究结论已经表明，离子液体与气体间的相互作用以及阴阳离子间相互作用是影响二维支撑离子液体膜的分选性能的重要因素，因此，我们对不同层间距

[BMIM][BF₄]/MoS₂ 中的 CO₂ (N₂) 与离子液体间的相互作用能以及 [BMIM][BF₄] 中阴离子 ([BF₄]⁻) 与阳离子 ([BMIM]⁺) 间的相互作用能进行了计算, 结果如图 3-6 所示。

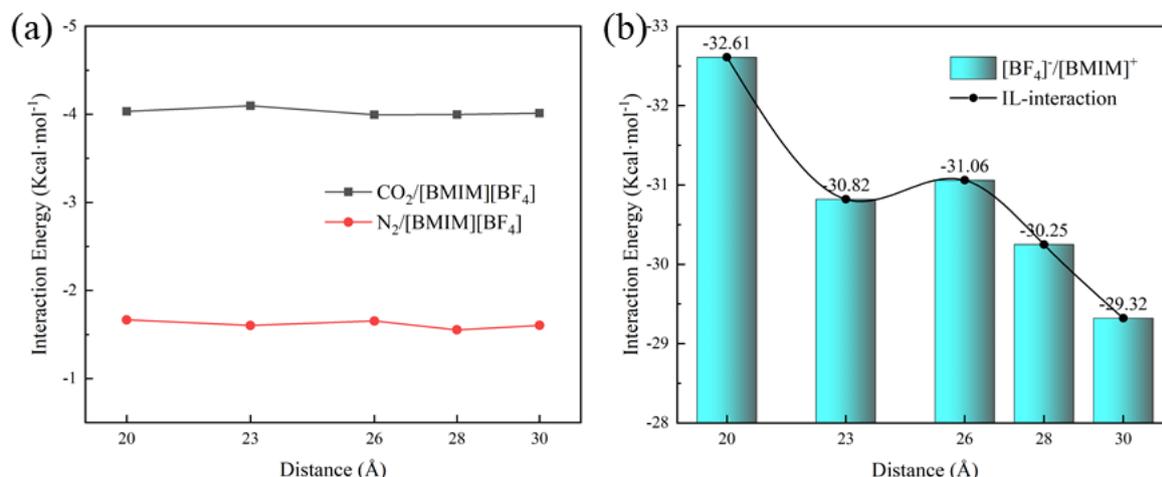


图 3-6 (a) 为不同层间距下 CO₂ (N₂) 与 [BMIM][BF₄] 间的相互作用能; (b) 为不同层间距下 [BMIM]⁺ 与 [BF₄]⁻ 间的相互作用能

Fig.3-6 (a) is the interaction energy between CO₂ (N₂) and [BMIM][BF₄] under different interlayer spacing; (b) is the interaction energy between [BMIM]⁺ and [BF₄]⁻ under different interlayer spacing

如图 3-6 (a) 所示, 在不同层间距下 CO₂ 与 [BMIM][BF₄] 间的相互作用能远大于 N₂ 与 [BMIM][BF₄] 间的相互作用能。根据上章节的研究结论, 这再次说明了离子液体始终趋向于选择性吸附 CO₂。同时, 在改变层间距时, CO₂ (N₂) 与离子液体间的相互作用能并没有发生明显变化, 这说明层间距并不能改变离子液体对 CO₂ 的选择性吸附性能。图 3-6 (b) 中详细计算了阴阳离子间的相互作用能变化趋势, 与上述离子液体与气体间的相互作用能变化趋势不同, 离子液体中阴阳离子间的相互作用能随着层间距的改变发生了较大变化。已有的研究表明离子液体中阴阳离子间的相互作用能与粘度性质紧密相关, 且较低的粘度有利于气体的渗透传输。当层间距极小时 ($d=20 \text{ \AA}$), 阴阳离子间的相互作用能较大 (约为 -32.61 Kcal/mol) 导致了较大的离子液体粘度, 进一步导致了 CO₂ 较低的渗透率。随着层间距增大 ($d=23 \text{ \AA} \sim 26 \text{ \AA}$), 阴阳离子间的相互作用能发生了骤降, 且 23 \AA 和 26 \AA 时阴阳离子间的相互作用能维持稳定 (分别为 -30.82 Kcal/mol , -31.06 Kcal/mol)。这意味着当层间距极小时, 增大层间距可以促进离子液体的粘度明显下降, 从而实现气体渗透率的快速提升, 这与图 3-2 (a) 的计算结果保持一致。而当层间距进一步增大时 ($d=28 \text{ \AA} \sim 30 \text{ \AA}$), 阴阳离子间的相互作用能再次发生了骤降, 相较于 20 \AA 时的计算结果, 层间距为 30 \AA 时阴阳离子间的相互作用能有了明显的变化 (降低约 4.29 Kcal/mol)。这也从离子液体粘度性质的角度再次解释了层间距给 2D-SILM 渗

透性能带来的重大影响。

3.4 本章小结

在本章工作中，构建了具有不同层间距（20 Å、23 Å、26 Å、28 Å、30 Å）的 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 结构，并采用全原子分子动力学模拟的方法研究了层间距对 2D-SILM 分离性能的影响。

首先，计算了不同层间距 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 中 CO₂ (N₂) 的渗透率并分别对渗透率和选择性进行计算分析。结果表明：二维支撑离子液体复合膜的渗透率和选择性与层间距有着非常紧密的联系，随着层间距增大，CO₂ 渗透率会有所提升，而 CO₂/N₂ 选择性却会下降。综合渗透率和选择性的结果，当 $d = 23 \text{ Å} \sim 26 \text{ Å}$ 时，CO₂ 的渗透率较大且可以维持较强的 CO₂/N₂ 选择性。

其次，针对不同层间距中离子液体的结构和性质进行分析，结果表明层间距的大小对于受限空间中离子液体的结构分布和物理性质具有重要影响。（1）控制 MoS₂-SILM 层间距的大小范围，有益于形成多个分散的离子液体吸附层，为 CO₂ 的渗透传输提供有利条件，同时也可以维持分离膜的选择性；（2）随着层间距的增大，离子液体中阴阳离子间相互作用能即整体粘度大幅度下降，进而导致气体渗透率的快速提升；（3）在本节中对于不同层间距 [BMIM][BF₄]/MoS₂ 中 CO₂ 的传输行为进行了分析，研究表明在增大层间距的过程中，CO₂ 的扩散能力明显增强，并且会大量溶解在靠近膜两侧的离子液体中进行跨膜传输；与此同时，N₂ 的扩散能力随着层间距的增大在某一区间内发生突变并最终导致复合膜完全失去了 CO₂/N₂ 选择性。

第四章 GO 氧化度对 2D-SILM 的 CO₂ 分离性能的影响

4.1 引言

在 2D-SILM 中，支撑膜材料扮演了重要的角色。在上章节中关于二维支撑膜层间距与 2D-SILM 分离性能间的构效关系展开了详细讨论，结果说明了支撑膜对于层间离子液体的性质有着重要的影响。而这种影响与支撑膜表面的结构性质紧密相关，在我们前期的合作工作中，二硫化钼 (MoS₂)、氧化石墨烯 (GO)、氮化硼 (BN) 等二维支撑膜材料的表面结构和性质对于 2D-SILM 气分离性能均表现出重要的影响^[31]。而这主要归因于支撑膜表面的带电原子 (基团) 与离子液体中的阴阳离子之间存在着静电排斥或者吸引作用，促使离子液体的性质发生相应的变化。

在众多的二维支撑膜材料中，GO 材料具有较好的气体分离性能^[90]，且具有可设计性^[96]。相较于 MoS₂ 和 BN 等材料，GO 的表面具有大量的氧化基团 (羟基，环氧基等)，这有益于复合膜结构的稳定性；同时，相较于单纯的石墨烯结构，较多的带电基团对 2D-SILM 中的层间离子液体表现出更为显著的影响。基于此，本章中采用分子动力学模拟方法构建了 GO-SILM 体系，通过调整 GO 表面的氧化程度来设计其表面结构，探讨了支撑膜表面结构对 GO-SILM 的 CO₂/N₂ 分离性能的影响机制。

4.2 模型及模拟方法

4.2.1 模型构建

本章依然采用分子动力学模拟方法来模拟复合膜结构与 CO₂ (N₂) 的渗透过程。其中，离子液体选用了上述研究的 [BMIM][BF₄] 结构，支撑膜选用不同的 GO 材料。GO-SILM 的构建过程如下。

GO-SILM: 实验中采用全原子分子动力学模拟的方法来开展研究，模型的设置如图 4-1 所示。用两层 GO 纳米片和离子液体复合形成初始 SILM 结构，GO 的层间距为 23 Å。每个 GO-SILM 模型中填充的离子液体数目均为 63 对。其次，右侧均匀填充混合气体 CO₂/N₂ 作为进料室，在左侧构建真空腔室作为渗透室，较大的渗透室体积是为了防止模拟过程中左边腔室压强增加过快，导致模拟结果不精确，在系统的最左侧和最右侧放置刚性氦板 (忽略相互作用) 用以保证恒定体积。进料室初始气体压强约为 4.9 Mpa，渗透室初始压强为 0 Mpa。整个模拟系统的尺寸为 32 Å × 80 Å × 330 Å，模拟体系与

MoS₂-SILM 相似。在边界的三个方向上设置周期性条件，同时，将氦板和 GO 板进行固定，但不固定 GO 表面的基团（羟基和环氧基）。此外，基于文献研究中常用的还原性氧化石墨烯以及氧化石墨烯（前者的 O/C 比约 0.2 或 0.3，后者可达到 0.4 或更高），在本模拟工作中设置了 O/C 比分别为 0.2，0.3，0.4 的 GO 模型（下面用 0.2 GO，0.3 GO，0.4 GO 表示）用以探究氧化度对 GO-SILM 分离性能的影响，每个 GO 板的尺寸与上章节所用的 MoS₂ 相当，如图 4-2 所示。

4.2.2 模拟参数设置

本章模拟工作中，离子液体采用的力场参数与上章节相同，均来自于已发表文献。氧化石墨烯采用非极化全原子 OPLS-AA 力场形式，在模拟过程中截断半径设置为 12 Å，不计算原子间距超过 12 Å 时的相互作用，在贴近实际情况的同时亦提升了计算效率。采用 PPPM 算法计算原子间的长程静电作用，分子间 LJ 参数见表 4-1。每个模拟系统均在 Nove-Hoover 恒温器方法控制的 298 K 系综（NVT）中进行。模拟时间步长为 1 fs，每隔 1 ps 进行一次数据采集。在每个模型在达到动力学平衡结构之后，进行 10 ns 分子动力学模拟并进行数据提取，所有数据均为三次模拟的统计平均值。此外，采用 TCL 脚本语言编写了气体分子数统计程序以及密度分析程序，并通过 MATLAB 编写脚本语言可视化气体分子传输过程以及表征离子液体的分布。

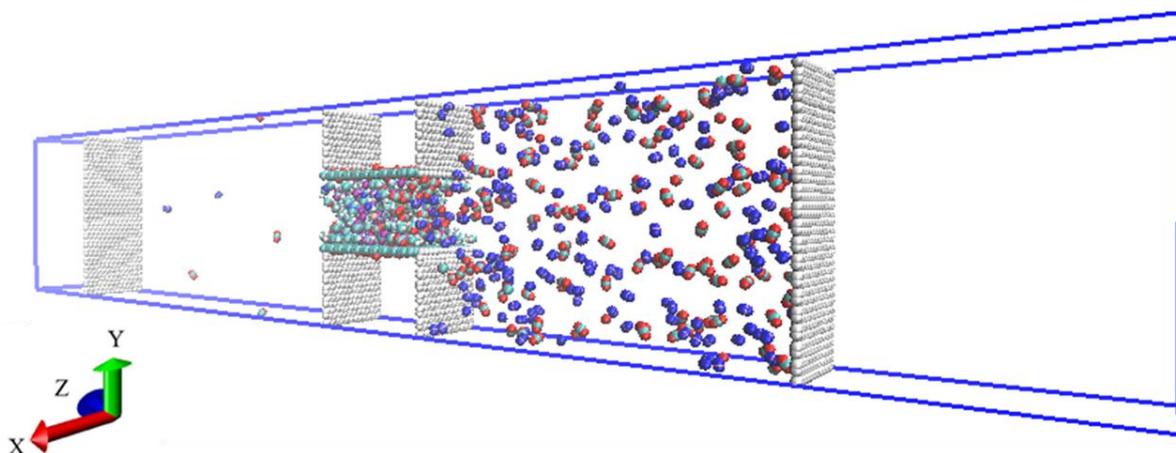


图 4-1 GO-SILM 气体分离模型图，其中白色，灰色，红色和蓝色小球分别代表氢原子，碳原子，氧原子和氮原子；青色为石墨烯板，表面修饰了氧化基团

Fig.4-1 The gas separation model diagram of GO-SILM, in which the white, gray, red and blue balls represent hydrogen, carbon, oxygen and nitrogen atoms respectively; cyan is a graphene plate, and the surface is modified with oxide groups

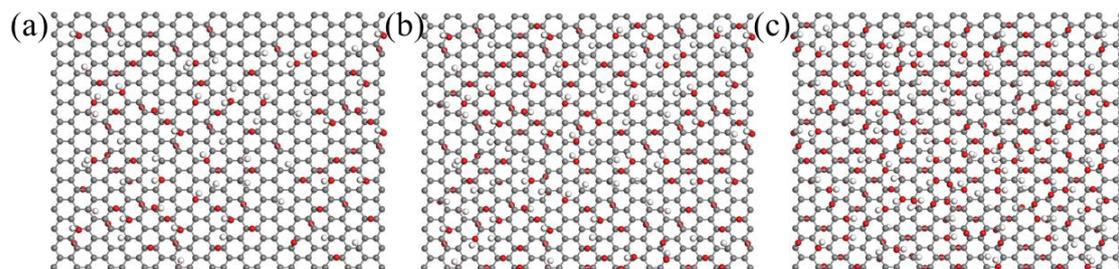


图 4-2 (a), (b), (c) 分别为 0.2 GO, 0.3 GO, 0.4 GO; 红色, 白色, 灰色小球分别代表氧原子, 氢原子, 碳原子

Fig.4-2 (a), (b) and (c) are 0.2 GO, 0.3 GO, 0.4 GO, respectively; the red, white and gray balls represent oxygen, hydrogen and carbon atoms, respectively

表 4-1 氧化石墨烯势能参数及电荷分布

Table 4-1 The LJ parameters and charge distribution for graphene oxide

Element	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	$q / e $
C, sp ² carbon	0.0700	3.5500	0.0000
C, carbon in hydroxyl	0.0700	3.5500	0.1500
C, carbon in epoxide	0.0660	3.5000	0.1400
O, oxygen in hydroxyl	0.1700	3.0000	-0.5850
H, hydrogen in hydroxyl	0.4600	0.4000	0.4350
O, oxygen in epoxide	0.1400	2.9000	-0.2800

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同氧化度 GO-SILM 的 CO₂/N₂ 分离性能

在 GO-SILM 体系中分别统计了 CO₂ 和 N₂ 的渗透数目, 如图 4-3 所示。显而易见, 不同 GO-SILM 中 CO₂/N₂ 分离性能表现出些许差异。具体而言, CO₂ 在 0.2 GO-SILM 和 0.3 GO-SILM 中的渗透率差异较小 (分别约为 5.02×10^6 GPU, 5.10×10^6 GPU), 但是在 0.4 GO-SILM 中 CO₂ 渗透率明显增大 (约为 6.10×10^6 GPU)。另一方面, N₂ 在 0.2 GO-SILM 和 0.3 GO-SILM 中渗透率也较为接近, 但是在 0.4 GO-SILM 中 N₂ 的渗透率大幅度上升 (图 4-3 (b)), 这对 CO₂/N₂ 选择性造成极大的影响。根据左侧渗透室中的 CO₂ 渗透数目和 N₂ 渗透数目可以计算出膜的选择性 α , 计算结果见表 4-2。结果表明 O/C 比从 0.2 增大到 0.3 时, GO-SILM 中 CO₂/N₂ 选择性有所降低但仍然维持较高的水平; 而当 O/C 比从 0.3 上升到 0.4 时, CO₂/N₂ 选择性发生了骤降 (α 值降低了约 50%)。这可以归因于 N₂ 渗透率的骤升和 CO₂ 渗透率的小幅度上升。

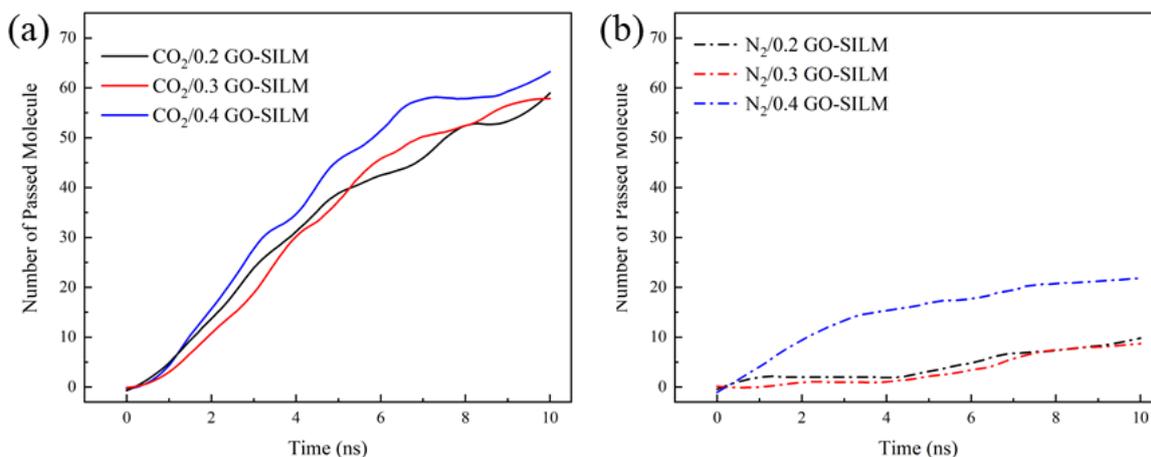


图 4-3 (a), (b) 分别为 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM, 0.4 GO-SILM 中 CO₂ 和 N₂ 的渗透数目
 Fig.4-3 (a) is the CO₂ permeability of 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM, 0.4 GO-SILM; (b) is the N₂ permeability of three GO-SILM

综合考虑渗透率和选择性的结果，可以得出以下结论：选择 0.2 GO 或者 0.3 GO 和离子液体进行复合能够得到较好的分离性能，其中，0.3 GO-SILM 的渗透率和选择性均较高并且在实验中更容易制备获取，可以应用于对气体纯度要求较高的领域；而氧化度较高的 0.4 GO-SILM 可以应用于对气体纯度要求较低的领域。因此，控制合适的氧化度有利于针对性地进行气体分离应用，我们的研究结果也为实验制备提供了一定理论指导，这一点也在合作发表的文章中得以体现。

表 4-2 三种 GO-SILM 的选择性
 Table 4-2 The selectivity of three GO-SILM

O/C	0.2	0.3	0.4
Selectivity (α)	7.50	7.25	3.25

4.3.2 不同氧化度 GO-SILM 的 CO₂/N₂ 分离机制

在上节的研究中精确计算了不同氧化石墨烯/离子液体支撑膜的 CO₂/N₂ 分离性能，在本节中我们进一步对 GO-SILM 的分离机制进行解析，并深入了解离子液体、气体在氧化石墨烯层间的状态。基于上两章节的研究结论，我们已经知晓气体在离子液体中的溶解度、各种相互作用能以及气体和离子液体的分布是影响气体分离性能的重要因素。因此，本节中针对离子液体和气体计算分析了溶解性能、相互作用能和密度分布等参量，揭示 GO-SILM 中 CO₂/N₂ 的微观分离机理，并进一步解释支撑膜表面结构对膜分离性能的影响。

第二章的研究结果已经表明 CO₂ (N₂) 的溶解性能与相互作用能紧密相关, 且作为渗透驱动力直接影响着气体的跨膜传输过程。因此, 在图 4-4 中计算了三种 GO-SILM 中 CO₂ (N₂) 的溶解性能, 并对结果进行了拟合和平均处理 (红色实线和黑色实线代表该区间的平均水平)。

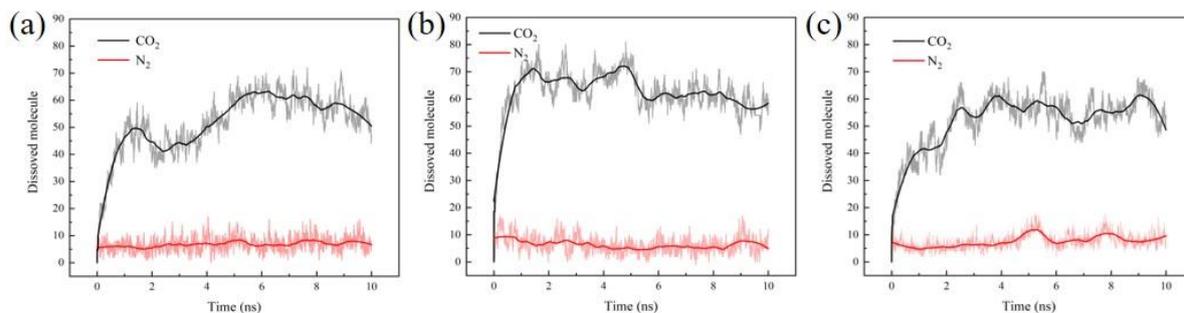


图 4-4 (a-c) 分别为 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM, 0.4 GO-SILM 中 CO₂ 和 N₂ 的溶解数目
Fig.4-4 (a-c) are dissolved number of CO₂ and N₂ in 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM and 0.4 GO-SILM, respectively

从图 4-4 中可以发现在 GO-SILM 中 CO₂ 的溶解数目远大于 N₂ 的溶解数目 (约为 10 倍差距), 基于第二章的研究结论可以知晓: 在 GO-SILM 中 CO₂ 具有较强的渗透驱动力, 有利于快速的跨膜传输; 与之相反的是 N₂ 更弱的渗透驱动力, 这导致了 GO-SILM 的良好选择性 (在三个 GO-SILM 系统中 α 值均大于 1)。此外, 离子液体 [BMIM][BF₄] 对 CO₂ 的选择性吸附能力在上述章节中得到验证, 这一点在 GO-SILM 中同样成立, [BMIM][BF₄] 优先吸附 CO₂ 促进了 CO₂/N₂ 分离过程。对比图 4-4 (a), 图 4-4 (b) 和图 4-4 (c), 结果表明: 随着氧化度的逐渐增大, CO₂ 的溶解数目出现了明显起伏。当 O/C 比从 0.2 增大到 0.3 时, CO₂ 的溶解数目明显增大 (从平均 55 增加到 63); 当 O/C 比上升到 0.4 时, CO₂ 的溶解数目又有了些许降低 (约为 60), 但仍然维持较高水平, 这可以归因于 CO₂ 和 N₂ 的竞争性溶解。另一方面, 对于 N₂ 在三种 GO-SILM 中的溶解数目进行了统计平均, 结果表明在 0.2 GO-SILM 和 0.3 GO-SILM 中始终存在着较弱的 N₂ 溶解能力, 而在 0.4 GO-SILM 中 N₂ 的溶解能力有所上升。因此, 0.3 GO-SILM 有着较高 CO₂ 渗透驱动力的同时也有着更低的 N₂ 渗透驱动力, 能够提供更佳的气体选择性。这与我们上述计算得到的 CO₂/N₂ 分离效果保持一致。总体而言, CO₂ 和 N₂ 的溶解性能随着氧化度的增大呈现出一定程度的增强趋势, 其中, CO₂ 和 N₂ 两者间还存在一定的竞争性溶解。

上述的三种 GO-SILM 中 CO₂ 的渗透率存在明显的差异, 这与气体的溶解和传输均有着重要关联。在上述研究中对 CO₂ 溶解性进行了分析, 下面我们进一步对 CO₂ 的传输

性能进行讨论。为了更加形象地表征不同 GO-SILM 中 CO₂ 的传输能力，采用 MATLAB 结合 VMD 中的动力学轨迹，统计了在整个模拟时长内 CO₂ 分子在三种 GO 受限空间中的扩散情况，绘制如图 4-5 所示。

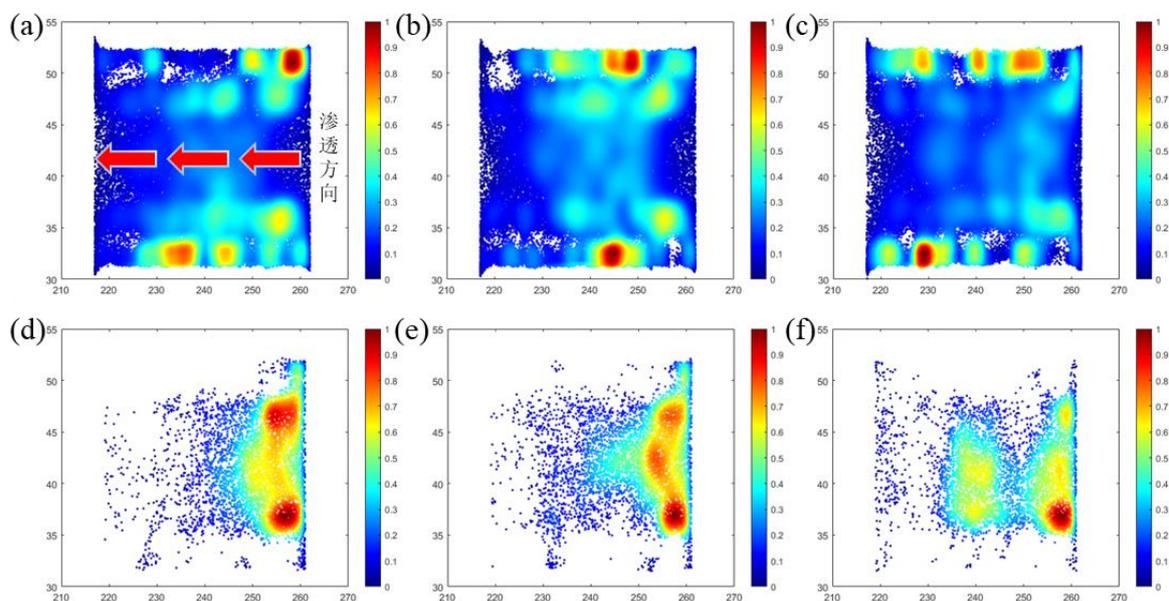


图 4-5 (a), (b), (c) 依次为 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM, 0.4 GO-SILM 中 CO₂ 渗透情况；(e), (d), (f) 依次对应三种 GO-SILM 中 N₂ 渗透情况；右侧为渗透入口，箭头代表渗透方向，其中颜色较深（偏于明亮）代表气体分子有很大概率扩散到此处

Fig.4-5 (a), (b) and (c) show the CO₂ permeation of 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM and 0.4 GO-SILM, respectively; (e), (d), (f) correspond to the N₂ permeation of three GO-SILM; the right side is the permeation inlet, and the arrow represents the permeation direction. The darker color indicates that the gas molecules have a high probability of spreading

对比图 4-5 (a)，图 4-5 (b) 和图 4-5 (c)，结果表明氧化度较低时 CO₂ 主要聚集在渗透入口处(右侧明亮区域较多)；随着氧化度的增大，CO₂ 逐渐倾向于向渗透室(左侧)扩散，呈现出优良的扩散能力。需要注意的是，CO₂ 的扩散能力随氧化度的变化趋势相较于上述溶解度的变化趋势来说更为显著。例如，当 O/C 比为 0.3 时，CO₂ 的扩散能力稍差，但是溶解性能较强；而 O/C 上升到 0.4 时，CO₂ 的扩散能力明显增强却仍然维持着较好的溶解性能。在综合两个因素的情况下，0.4 GO-SILM 呈现出更高的 CO₂ 渗透率，如图 4-3 (a) 所示。因此，我们推测 GO 氧化度对于溶解度的影响并没有太大，而在溶解度相差不大的情况下，CO₂ 的扩散性是影响 GO-SILM 渗透性能的主要因素。

另一方面，图 4-5 (d) 和图 4-5 (e) 中 N₂ 始终难以扩散进 GO-SILM 中，而是大量的聚集在渗透入口处，较差的 N₂ 扩散能力促进了 CO₂/N₂ 的分离过程。当 O/C 比上升到 0.4 时，N₂ 明显呈现出向左侧扩散的趋势（图 4-5 (f)），这也是 CO₂/N₂ 选择性降低的主

要原因。总体而言，CO₂ 和 N₂ 的扩散性能随着氧化度的增大均呈现出增强的趋势，进一步影响着 GO-SILM 的分离性能。在本工作中，0.3 GO-SILM 表现出良好的 CO₂ 溶解度和扩散能力，同时维持着较低的 N₂ 溶解度和扩散能力，是一种优异的分层膜材料。

上述章节的研究工作表明支撑膜表面对离子液体的结构分布亦具有重要影响，这主要源于支撑膜表面的电荷对离子液体中阴离子（阳离子）的吸附（排斥）作用。因此，我们进一步对离子液体中阴阳离子的分布进行研究，探讨 GO 氧化度给离子液体结构分布带来的影响。为了便于分析，采用 MATLAB 进行了可视化表征，如图 4-6 所示。

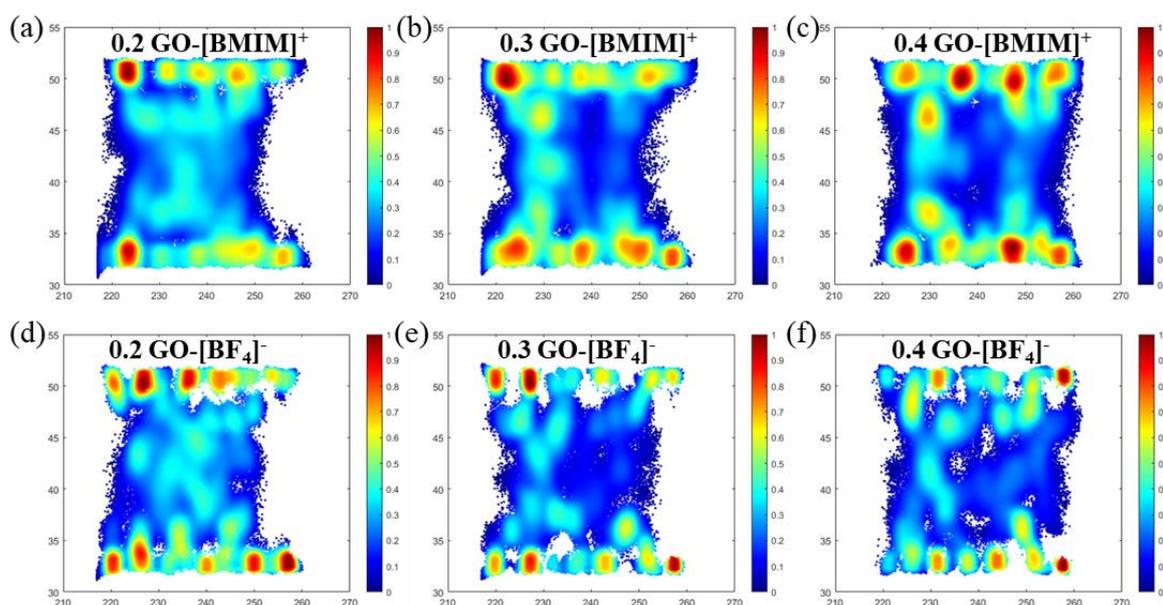


图 4-6 (a), (b), (c) 依次为 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM, 0.4 GO-SILM 中 [BMIM]⁺ 分布情况; (e), (d), (f) 依次对应三种 GO-SILM 中 [BF₄]⁻ 分布情况; 颜色明亮区域代表离子大量分布的位置

Fig.4-6 (a), (b) and (c) show the density map of [BMIM]⁺ in 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM and 0.4 GO-SILM, respectively; (e), (d), (f) correspond to the [BF₄]⁻ of three GO-SILM; the darker color indicates that the ions have a high probability of spreading

观察图 4-6 中阳离子 ([BMIM]⁺) 的分布区域，可以发现 GO-SILM 中均出现了明显的分层现象且阳离子集中分布在靠近氧化石墨烯的两侧；同时，图 4-6 中阴离子 ([BF₄]⁻) 亦呈现出分层结构且在靠近阳离子的区域大量分布。这与我们在上述章节计算的 MoS₂ 层间分布结构比较相似，阴阳离子构成错落有序的分层结构有利于 2D-SILM 中 CO₂ 的快速传输。另一方面，对比图 4-6 (a)、图 4-6 (b) 和图 4-6 (c)，结果表明氧化度较低时仍然存在大量 [BMIM]⁺ 分布在中间区域 (图 4-6 (a) 中的明亮区域)，而随着氧化度的增大，[BMIM]⁺ 趋向于向氧化石墨烯两侧聚集 (图 4-6 (c) 中的明亮区域)。与之相对应的是 4-6 (e)、图 4-6 (d) 和图 4-6 (f) 中 [BF₄]⁻ 的变化趋势。随着氧化度的增大，[BF₄]⁻

亦逐渐向两侧大量聚集且吸附在[BMIM]⁺附近。结合阴阳离子的分布变化趋势和图 4-5 中气体的扩散趋势，可以得出一个重要结论：氧化度的增大会加剧形成层状分布，并进一步促进气体的渗透过程。

另一个需要注意的性质是氧化石墨烯的表面存在较多的负电基团（环氧基，羟基等），这导致阳离子与负电基团之间存在明显的静电吸引作用，以及阴离子与负电基团之间存在静电排斥作用；同时，阴阳离子之间亦存在较强的静电吸引作用（见下图 4.7），这些复杂的相互作用对于离子液体的分布具有重要影响。而图 4-6 中[BF₄]⁻随氧化度的变化趋势说明了：阴阳离子之间的强相互作用在层间结构的形成过程中可能占据了主导地位，导致[BF₄]⁻有向两侧[BMIM]⁺靠拢且形成层状分布的趋势，而没有被 GO 表面的负电基团过度影响。这亦可以从下图 4-7 (a) 和图 4-7 (b) 中的相互作用能的相对大小进行判断，毫无疑问，离子液体中阴阳离子之间的平均相互作用能远大于 GO 支撑膜与离子液体之间的相互作用能。这与我们在第一章节中得到的结论即“阴阳离子间的相互作用能对于层间离子液体的分布起主导作用”保持一致。

为了进一步解释上述图 4-6 中的结构分布现象，我们计算了离子液体与三种氧化石墨烯（0.2 GO, 0.3 GO, 0.4 GO）间的相互作用能以及阴阳离子之间的相互作用能，从能量的角度去解析氧化度的影响，如图 4-7 所示。图 4-7 (a) 中计算的为全部离子液体与 GO 之间的相互作用能，结果表明：随着氧化度的增大，GO 与离子液体间的相互作用能受到了明显的影响，呈现出增大的趋势（依次约为-11.33 Kcal/mol, -12.19 Kcal/mol, -12.68 Kcal/mol）。这意味着 GO 表面基团对离子液体的吸附作用在逐渐增强，更多的氧化基团有利于离子液体向 GO 两侧迁移形成吸附层，这与图 4-6 中的计算结果保持一致。另一方面，图 4-7 (b) 中阴阳离子之间的相互作用能表现出了下降的趋势。具体而言，在我们第一章构建的体相离子液体[BMIM][BF₄]⁻中，阴阳离子间的相互作用能高达约-40.23 Kcal/mol，而在 0.2 GO-SILM 中阴阳离子间的相互作用能骤降到约-33.74 Kcal/mol，下降了约 16%。

毫无疑问，这种骤降是由于氧化石墨烯支撑膜的存在所导致的，也进一步证实了第一章的结论，即受限空间内的离子液体具有相对更低的相互作用能，进而导致了更低的离子液体粘度和更高的气体渗透性。随着氧化度的增大，在 0.3 GO-SILM 中阴阳离子间的相互作用能有了一丝下降（约为-32.92 Kcal/mol），而在 0.4 GO-SILM 中有了进一步的下降（约为-32.06 Kcal/mol）。结合图 4-6 和图 4-7 (a) 的计算结果进行分析，氧化度的增大会导致阴阳离子受到 GO 更强的吸附作用，促使阴阳离子间相互作用能即对应的

整体粘度下降，进而加快气体的跨膜传输过程。

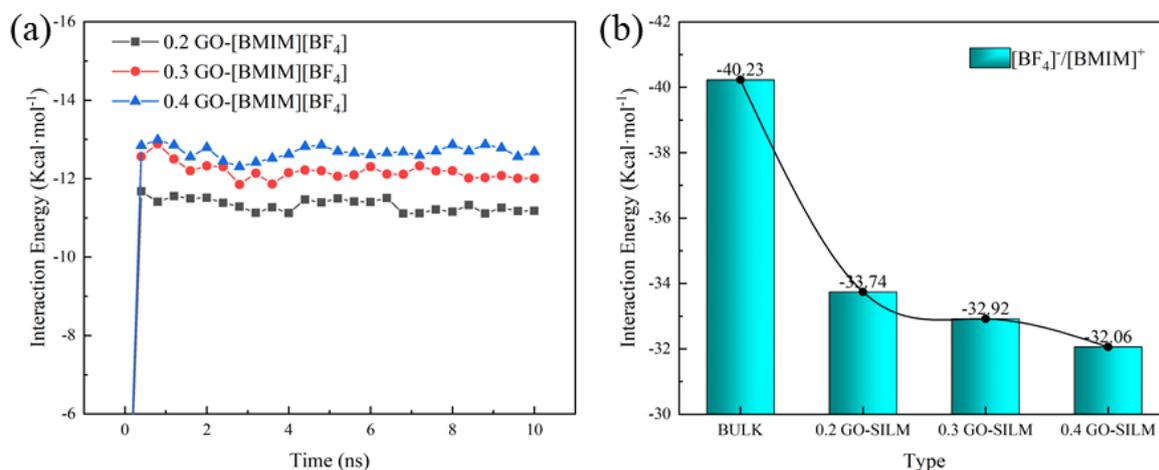


图 4-7 (a) 为 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM, 0.4 GO-SILM 中 GO 与离子液体之间的相互作用能; (b) 为对应条件下离子液体中阴阳离子间的相互作用能

Fig.4-7 (a) is the interaction energy between GO and ILs in 0.2 GO-SILM, 0.3 GO-SILM and 0.4 GO-SILM; (b) is the interaction energy between anions and cations in ionic liquids

4.4 其它相关工作

在上述的三个章节内容中，我们从分子动力学模拟的角度对二维支撑离子液体膜中的离子液体和二维材料展开了详细讨论。此外，我们还结合实验合成研究对新型支撑膜材料和离子液体开展了一系列模拟工作。在与浙江大学彭教授的合作工作中，采用多孔 MOF 结构复合离子液体构建了新型离子液体支撑膜，其表现出优异的 CO₂/N₂ 分离性能，实验测试结果表明其选择性高达 216.9。该工作中采用一种新型铁基金属有机框架化合物构建离子液体支撑膜 (Zr-Fc SILM)，大幅度提高了 CO₂ 的渗透性和选择性。这源于 Zr-Fc SILM 中含有大量的微孔结构，在已有多层传输通道的基础上 (层间狭缝) 提供了额外的 CO₂ 扩散通道 (MOF 中的微孔)，使得其渗透率提高近 30%。并且，在温度升高时，SILM 中的 CO₂ 扩散系数有所增强，促进了 CO₂ 传输。

另一方面，我们引入了新型磁性离子液体到 2D-SILM 的分离工作中，采用磁性离子液体 [P_{6,6,6,14}][FeCl₄] 与二维氮化硼薄膜 (BN) 及氧化石墨烯薄膜 (GO) 复合，分别构建二维离子液体支撑膜 (BN-SMILM, GO-SMILM)。研究结果表明 [P_{6,6,6,14}][FeCl₄] 在受限空间内大幅度的提高了 CO₂/N₂ 分离性能，实验测试结果表明其选择性高达 90。这源于 [P_{6,6,6,14}][FeCl₄] 较强的 CO₂ 溶解选择性，且 [P_{6,6,6,14}][FeCl₄] 与 BN (GO) 之间存在较强的相互作用，进而促进了 [P_{6,6,6,14}][FeCl₄] 在受限空间内的多层吸附行为。同时，在施加外加磁场的条件下，磁性离子液体的有序结构对气体分离过程表现出促进作用。实验研究和

模拟研究一直以来都是高效的科学研究手段，广泛地应用于各个研究领域当中。毫无疑问，在有限的成本和外部条件下，实验研究结合模拟研究能够更好地揭示高效气体分离膜的工作机制，共同促进了 2D-SILM 的研究进展。

4.5 本章小结

在本章工作中构建了具有不同氧化度支撑膜的三种 GO-SILM (O/C 比分别为 0.2, 0.3, 0.4)，采用全原子分子动力学模拟方法研究了 GO 支撑膜表面对于二维离子液体支撑膜的重要影响，并对 GO-SILM 的分离性能和分离机制进行了探讨。

模拟结果表明随着氧化石墨烯氧化度的增大，GO-SILM 的渗透性能有所增强，而选择性有所下降。其中，O/C 比为 0.2 到 0.3 的 GO-SILM 中 CO₂ 的渗透率和选择性均较高，可以应用于对气体纯度要求较高的领域；而氧化度较高的 0.4 GO-SILM 中 CO₂ 和 N₂ 的渗透率大幅度上升，但选择性也快速下降，可以应用于对气体纯度要求较低的领域。根据我们进一步的研究，不同氧化度 GO-SILM 分离性能的改变可以归因于离子液体的再分布过程和气体溶解性能、气体扩散性能以及相互作用能的改变。具体而言，氧化度的增大会导致阴阳离子层状分布更为明显、两种气体的溶解性能和扩散性能均有所增强，以及离子液体中阴阳离子间的相互作用能即整体粘度逐渐降低，进而导致两种气体渗透率的提升。因此，通过设计合理的 GO 表面结构能够改变上述的相关性质，得到高效的 CO₂ 渗透率和保持较低的 N₂ 渗透率，进而实现 GO-SILM 中 CO₂/N₂ 的高效分离。

结 论

本文针对二维支撑离子液体膜分离 CO_2/N_2 的性能与微观机制进行了详细研究，构建了复合不同离子液体、不同层间距以及含有不同 GO 表面的 2D-SILM 结构。采用分子动力学模拟及量子化学计算的方法，研究了 2D-SILM 中离子液体与支撑膜材料对于膜分离性能与气体分离机制的重要影响，并筛选出具有更佳性能的 2D-SILM 结构。本论文主要结论如下：

(1) 深入研究了三种具有较强 CO_2 溶解性的咪唑型离子液体 ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$, $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$) 对 MoS_2 -SILM 分离性能的影响。结果表明层间 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 在室温条件下具有更佳的 CO_2 分离性能。具体表现为层间 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 中具有较强的 CO_2 渗透驱动力和较小的 CO_2 传输阻力，且具有有序的气体渗透途径，可以实现 CO_2 的快速传输；同时， N_2 在其中的渗透能力极弱。这可以归因于多种相互作用和层状结构的重要影响。其中，气体与离子液体间的相互作用决定了气体的溶解性和选择性；而阴阳离子间的相互作用和离子液体与支撑膜间的相互作用共同促进了离子液体层状分布结构的形成，进而实现了气体的高效分离。

(2) 进一步研究了支撑膜层间距对 2D-SILM 分离性能的影响，针对上述的 MoS_2 -SILM 设计了 5 个不同的层间距模型。结果表明随着层间距的增大， CO_2 的渗透率逐渐提升，而选择性却会逐渐下降并发生突变。这归因于以下几点：层间距的增大促使离子液体的分布结构发生改变；离子液体中阴阳离子间的相互作用能即整体粘度降低；层间 CO_2 的传输能力明显增强， N_2 的传输能力亦会在某个区间内发生突增并最终导致复合膜失去选择性。

(3) 基于 GO 表面的特殊性质，构建了具有不同氧化度的 GO-SILM，探究支撑膜表面结构对于 2D-SILM 的重要影响。结果表明随着氧化 GO 氧化度的增大，GO-SILM 的渗透性能有所增强，而选择性有所下降，其中 0.3 GO-SILM 的表现更为优异。这可以归因于以下几点：氧化度的增大会导致阴阳离子层状分布更为明显；两种气体的溶解性能和扩散性能发生了不同程度的增强；以及离子液体中阴阳离子间的相互作用能即整体粘度逐渐降低。

综上所述，本文深入解析了离子液体与支撑膜材料对于 2D-SILM 分离性能和分离机制的重要影响，这可为后续复合膜的制备和优化设计提供理论基础。

参考文献

- [1] Raupach M. R., Marland G., Ciais P., et al. Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, 104(24): 10288-10293.
- [2] Hawkins E., Ortega P., Suckling E., et al. Estimating changes in global temperature since the preindustrial period[J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2017, 98(9): 1841-1856.
- [3] Hasib-ur-Rahman M., Sijaj M., Larachi F. Ionic liquids for CO₂ capture—development and progress[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, 49(4): 313-322.
- [4] Hamlington B. Global Sea-Level Budget 1993-Present[J]. *Earth system science data*, 2018, 10(3): 1551-1590.
- [5] Deutsch C., Brix H., Ito T., et al. Climate-forced variability of ocean hypoxia[J]. *Science*, 2011, 333(6040): 336-339.
- [6] Yan M., Li Y., Chen G., et al. A novel flue gas pre-treatment system of post-combustion CO₂ capture in coal-fired power plant[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 128: 331-341.
- [7] Banerjee R., Phan A., Wang B., et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture[J]. *Science*, 2008, 319(5865): 939-943.
- [8] Morris W., Doonan C. J., Furukawa H., et al. Crystals as molecules: post synthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38): 12626-12627.
- [9] Xu X., Song C., Andresen J. M., et al. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 16(6): 1463-1469.
- [10] Xu X., Song C., Andresen J. M., et al. Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2003, 62(1-2): 29-45.
- [11] Song C., Xu X., Andresen J. M., et al. Novel nanoporous "molecular basket" adsorbent for

- CO₂ capture[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 153(04): 411-416.
- [12]王禄, 马伟, 韩梅, 等. 高效锂离子筛吸附剂 MnO₂·0.5H₂O 的软化学合成及吸附性能研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(12): 1135-1139.
- [13]Ma L. W., Chen B. Z., Chen Y., et al. Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2011, 142(1): 147-153.
- [14]袁俊生, 李恒, 孟兴智. 离子筛型锂吸附剂的吸附性能研究[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(6): 3.
- [15]Jalil A., Rostani K., Samawe R. A., et al. Influence of CO₂ nucleation rate towards cryogenic separation technologies in bulk CO₂ separation from natural gas[C]. *Offshore Technology Conference-asia*, 2014, 3: 25-28.
- [16]Powell C. E., Qiao G. G. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279(1-2): 1-49.
- [17]Xie K., Fu Q., Qiao G. G., et al. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 38-60.
- [18]Sánchez Laínez J., Friebe S., Zornoza B., et al. Polymer stabilized percolation membranes based on nanosized zeolitic imidazolate frameworks for H₂/CO₂ separation[J]. *ChemNanoMat*, 2018, 4(7): 698-703.
- [19]Huang Y., Paul D. R. Effect of Film Thickness on the gas-permeation characteristics of glassy polymer membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(8): 2342-2347.
- [20]Wang S., Dai S., Jiang D-e. Continuously tunable pore size for gas separation via a bilayer nanoporous graphene membrane[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 2(1): 379-384.
- [21]Sun C., Bai B. Improved CO₂/CH₄ separation performance in negatively charged nanoporous graphene membranes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(11): 6178-6185.
- [22]Chang X., Zhu L., Xue Q., et al. Charge controlled switchable CO₂/N₂ separation for g-C₁₀N₉ membrane: Insights from molecular dynamics simulations[J]. *Journal of CO₂*

- Utilization, 2018, 26: 294-301.
- [23] Cheng Y., Ying Y., Zhai L., et al. Mixed matrix membranes containing MOF @ COF hybrid fillers for efficient CO₂/CH₄ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 97-106.
- [24] Shen Y., Wang H., Zhang X., et al. MoS₂ nanosheets functionalized composite mixed matrix membrane for enhanced CO₂ capture via surface drop-coating method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(35): 23371-23378.
- [25] Quan S., Li S. W., Xiao Y. C., et al. CO₂-selective mixed matrix membranes (MMMs) containing graphene oxide (GO) for enhancing sustainable CO₂ capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 56: 22-29.
- [26] Baei M. T., Peyghan A. A., Bagheri Z. A DFT study on CO₂ interaction with a BN nano-Cage[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 30(10): 3338-3342.
- [27] Li L., Zhang T., Duan Y., et al. Selective gas diffusion in two-dimensional MXene lamellar membranes: insights from molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25): 11734-11742.
- [28] Matsumoto M., Yabushita H., Mikami M., et al. Application of inorganic membrane to separation of benzene and cyclohexane with supported liquid membranes using ionic liquids[J]. *Journal of Ion Exchange*, 2007, 18(4): 406-407.
- [29] Deng Z., Wan T., Chen D., et al. Photothermal-responsive microporous nanosheets confined ionic liquid for efficient CO₂ separation[J]. *Small*, 2020, 16(34): 2002699.
- [30] Wan X., Wan T., Cao C., et al. Accelerating CO₂ transport through nanoconfined magnetic ionic liquid in laminated BN membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423(1): 130309.
- [31] Wan T., Zhou L., Gong K., et al. Molecular insights into the separation mechanism of imidazole-based ionic liquid supported membranes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 340(15): 117173.
- [32] Goh P. S., Ismail A. F., Sanip S. M., et al. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2011, 81(3): 243-264.
- [33] Arumugam G., Arthanareeswaran G., Veréb G., et al. Recent development of photocatalytic

- nanomaterials in mixed matrix membrane for emerging pollutants and fouling control, membrane cleaning process[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130891.
- [34] Mukherjee R., Bhunia P., De S. Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 284-297.
- [35] Zhu J., Zhang Y., Tian M., et al. Fabrication of a mixed matrix membrane with in situ synthesized quaternized polyethylenimine nanoparticles for dye purification and reuse[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(4): 690-701.
- [36] Shen Y., Wang H., Xiang Z., et al. MoS₂ nanosheets functionalized mixed matrix membrane for enhanced CO₂ capture via surface drop-coating method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(35):23371-23378.
- [37] Sun L., Huang H., Peng X. Laminar MoS₂ membranes for molecule separation[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(91): 10718-10720.
- [38] Berean K. J., Jian Z. O., Daeneke T., et al. 2D MoS₂ PDMS nanocomposites for NO₂ separation[J]. *Small*, 2015, 11(38): 5035–5040.
- [39] Sun L., Ying Y., Huang H., et al. Ultrafast molecule separation through layered WS₂ nanosheet membranes[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6304-6311.
- [40] Blake P., Brimicombe P. D., Nair R. R., et al. Graphene-based liquid crystal device[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1704-1708.
- [41] Echtermeyer T. J., Lemme M. C., Bolten J., et al. A graphene field-effect device[J]. *European Physical Journal Special Topics*, 2007, 148(1): 19-26.
- [42] Gupta K. M., Chen Y., Jiang J. Ionic liquid membranes supported by hydrophobic and hydrophilic metal organic frameworks for CO₂ capture[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(11): 5792-5799.
- [43] Yujie B., Zheng L., Yan L., et al. Confinement of ionic liquids in nanocages: tailoring the molecular sieving properties of ZIF-8 for membrane-based CO₂ capture[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(51): 15703-15707.
- [44] Yu Y., Mai J., Wang L., et al. Ship-in-a-bottle synthesis of amine-functionalized ionic liquids in NaY zeolite for CO₂ capture[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5997.
- [45] Yang B., Feng Z., Liu S., et al. Interaction between CO₂ and ionic liquids confined in the nanopores of SAPO-11[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(60): 48908-48915.

- [46] Shunsuke, Tanaka, Koji, et al. Self-assembling imidazolium-based ionic liquid in rigid nanopores induces anomalous CO₂ adsorption at low pressure[J]. *Langmuir*, 2011, 27(13): 7991–7995.
- [47] Luo X. Z., Jia X. J., Deng J. H., et al. A microporous hydrogen-bonded organic framework: exceptional stability and highly selective adsorption of gas and liquid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(32): 11684-11687.
- [48] Peng L., He Y., Jie G., et al. A homochiral microporous hydrogen-bonded organic framework for highly enantioselective separation of secondary alcohols[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 45(2): 547-549.
- [49] Woo M., Khan N. Z., Royce J., et al. A novel primary amine-based anion exchange membrane adsorber[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(32): 5386-5392.
- [50] Erucar I., Keskin S. High CO₂ selectivity of an amine-functionalized metal organic framework in adsorption-based and membrane-based gas separations[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(9): 3462–3472.
- [51] Ito F., Nishiyama Y., Duan S., et al. Effects of the polymer composite composition and amine-based additives on the performance of a polymer composite CO₂ separation membrane[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(426): 513-528.
- [52] Jeong U., Ryu D. Y., Kim J. K., et al. Precise control of nanopore size in thin film using mixtures of asymmetric block copolymer and homopolymer[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(26): 10126-10129.
- [53] Malhotra A. K., Wasan D. T. Effect of film size on drainage of foam and emulsion films[J]. *Aiche Journal*, 2010, 33(9): 1533-1541.
- [54] Rao H., Zhang Z., Chen S., et al. Gas separation properties of siloxane/polydimethylsiloxane hybrid membrane containing fluorine[J]. *Separation & Purification Technology*, 2011, 78(2): 132-137.
- [55] Blanchard L. A., Hancu D., Beckman E. J., et al. Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. *Nature*, 1999, 399(6731): 28-29.
- [56] Fortunato R., Afonso C., Benavente J., et al. Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 256(1): 216-223.

- [57] APDL Ríos, Hernández-Fernández F. J., Tomás-Alonso F., et al. On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 307(2): 233-238.
- [58] APDL Ríos, Hernández-Fernández F. J., Tomás-Alonso F., et al. A SEM–EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 300(1-2): 88-94.
- [59] Cserjési P., Nemestóthy N., Vass A., et al. Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids[J]. *Desalination*, 2015, 245(1): 743-747.
- [60] Neves L. A., Crespo J. G., Coelho I. M. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 357(1-2): 160-170.
- [61] Jiang Y. Y., Zhou Z., Jiao Z., et al. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(19): 5058-5061.
- [62] Chen D., Ying W., Guo Y., et al. Enhanced gas separation through nanoconfined ionic liquid in laminated MoS₂ membrane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 44251-44257.
- [63] Fan H., Peng M., Strauss I., et al. High-flux vertically aligned 2D covalent organic framework membrane with enhanced hydrogen separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 6872-6877.
- [64] Ying Y., Tong M., Ning S., et al. Ultrathin two-dimensional membranes assembled by ionic covalent organic nanosheets with reduced apertures for gas separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(9): 4472-4480.
- [65] Kim E. J., Siegelman R. L., Jiang H., et al. Cooperative carbon capture and steam regeneration with tetraamine-appended metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2020, 369(6502): 392-396.
- [66] Tian Z., Dai S., Jiang D. E. Confined ionic liquid in an ionic porous aromatic framework for gas separation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(1): 95-102.
- [67] Wang S., Li Y., Dai S., et al. Prediction by convolutional neural networks of CO₂/N₂ selectivity in porous carbons from N₂ adsorption isotherm at 77K[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(44): 19813-19816.

- [68] Fortunato R., Afonso C., Reis M., et al. Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 242(1-2): 197-209.
- [69] Baltus R. E., Culbertson B. H., Dai S., et al. Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with a quartz crystal microbalance[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(2): 721-727.
- [70] Krull F. F., Medved M., Melin T. Novel supported ionic liquid membranes for simultaneous homogeneously catalyzed reaction and vapor separation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(18-20): 5579-5585.
- [71] Takada A., Imaichi K., Takahashi Y., et al. Abnormal viscosity behaviour of ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *American Institute of Physics*, 2008, 1027: 1447-1449.
- [72] Branco L. C., Crespo J. G., Afonso C. Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(15): 2771-2773.
- [73] Shen J., Huimin R., Dongzhu W. U., et al. Progress of supported liquid membrane with ionic liquids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(12): 2092-2098.
- [74] Iarikov D. D., Hacarlioglu P., Oyama S. T. Supported room temperature ionic liquid membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1): 401-406.
- [75] 马玉玲, 徐琴琴, 徐刚, 等. 支撑型离子液体膜用于捕集酸性气体研究[J]. *当代化工*, 2012, 41(7): 720-724.
- [76] Vangeli O. C., Romanos G. E., Beltsios K. G., et al. Development and characterization of chemically stabilized ionic liquid membranes-Part I: Nanoporous ceramic supports[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365(1-2): 366-377.
- [77] Zhu J. M., Xin F., Sun Y. C., et al. Phosphonium-based ionic liquids grafted onto silica for CO₂ sorption[J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2014, 48(6): 787-792.
- [78] Wan X., Wang X., Wan T., et al. Bio-inspired ferromagnetic graphene oxide/magnetic ionic liquid membrane for highly efficient CO₂ separation[J]. *Applied Materials Today*, 2006, 24: 101164.

- [79] Jorgensen, William L., Maxwell, et al. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45):11225-11225.
- [80] Chen D., Wang W., Ying W., et al. CO₂-philic WS₂ laminated membranes with a nanoconfined ionic liquid[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(34): 16566-16573.
- [81] Morrow T. I., Maginn E. J., Molecular dynamics study of the ionic liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106: 12807-12813.
- [82] Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.
- [83] Wang S., Tian Z., Dai S. Effect of pore density on gas permeation through nanoporous graphene membranes[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 14660–14666.
- [84] Xiao C., Kaliaguine S., Rodrigue D. A comparison between several commercial polymer hollow fiber membranes for gas separation[J]. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 2017, 6(1): 1-15.
- [85] Kazarian S. G., Briscoe B. J., Welton T. Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures[J]. *Chemical Communications*, 2000, 20: 2047-2048.
- [86] Cabaço M. I., Besnard M., Danten Y., et al. Solubility of CO₂ in 1-butyl-3-methylimidazolium-trifluoro acetate ionic liquid studied by Raman spectroscopy and DFT investigations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(13): 3538–3550.
- [87] Gupta K. M., Jiang J. Systematic investigation of nitrile based ionic liquids for CO₂ capture: a combination of molecular simulation and ab initio calculation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(6): 3110-3118.
- [88] Ding Y., Zeng M., Zheng Q., et al. Bidirectional and reversible tuning of the interlayer spacing of two-dimensional materials[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 5886.
- [89] Jga B., Xya B., Bsa B., et al. Engineering multi-pathway graphene oxide membranes toward ultrafast water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119706.
- [90] Kim H. W., Yoon H. W., Yoon S-M, et al. Selective gas transport through few-layered

- graphene and graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2013, 342: 91-95.
- [91] Srinivas G., Burrell J. W., Ford J., et al. Porous graphene oxide frameworks: synthesis and gas sorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11323.
- [92] Zhou F., Dong Q., Chen J., et al. Printed graphene oxide-based membranes for gas separation and carbon capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 430: 132942.
- [93] Yang Z., Ju X., Liao H., et al. Preparation of activated carbon doped with graphene oxide porous materials and their high gas adsorption performance[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(30): 19799-19810.
- [94] Smith Z. P., Freeman B. D. Graphene Oxide: A new platform for high performance gas and liquid separation membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(39): 10286-10288.
- [95] Asghari M., Saadatmandi S., Afsari M. Graphene oxide and its derivatives for gas separation membranes[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2021, 8(5): 490-516.
- [96] Dai F., Xia X., Yu R., et al. Selective reduction of epoxy groups in graphene oxide membrane for ultrahigh water permeation[J]. *Carbon*, 2020, 172(10): 228-235.
- [97] Jesus, Guerrero-Contreras F., Caballero-Briones. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the hummers method[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 153: 209-220.
- [98] Chen J., Li L. Effect of oxidation degree on the thermal properties of graphene oxide[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 13740-13748.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

攻读硕士学位期间发表的学术论文：

- [1] **Wan T.**, Zhou L., Gong K., et al. Molecular insights into the separation mechanism of imidazole-based ionic liquid supported membranes[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 340(15): 117173.
- [2] Wan X[‡]., **Wan T[‡].**, Cao C., et, al. Accelerating CO₂ transport through nanoconfined magnetic ionic liquid in laminated BN membrane[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423(1): 130309. (‡:共同一作)
- [3] Deng Z[‡]., **Wan T[‡].**, Chen D., et al. Photothermal-Responsive Microporous Nanosheets Confined Ionic Liquid for Efficient CO₂ Separation[J]. Small, 2020, 16(34): 2002699. (‡:共同一作)
- [4] Wan X., Wang X., **Wan T.**, et, al. Bioinspired ferromagnetic graphene oxide/magnetic ionic liquid membrane for highly efficient CO₂ separation[J]. Applied Materials Today, 2021, 24: 101164.
- [5] Gong K., Fang T., **Wan T.**, et al. Voltage-Gated Multilayer Graphene Nanochannel for K⁺/Na⁺ Separation: A Molecular Dynamics Study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 317: 114025.

攻读硕士学位期间参与的主要科研项目：

- [1] 国家自然科学基金面上项目“基于分子模拟的 CO₂ 分离用二维材料支撑离子液体膜优化设计”（项目编号：52073305），位次：5/9。
- [2] 研究生自主创新工程项目“二维支撑离子液体膜进行 CO₂ 分离的分子模拟研究”（项目编号：YCX2021104），位次：1。

致 谢

光阴如箭，日月如梭。2015年，一脸懵懂的我进入了中国石油大学（华东）理学院，就读于材料物理本科专业，在这里我收获了专业知识，认识了五湖四海的朋友，亦经历了人生难以再相会的离别。2019年，同一个校门口，怀揣科研梦想的我进入了中国石油大学（华东）材料科学与工程学院，就读于材料工程专业。这里，有我的导师，我的师兄弟，亦有留下的汗水和泪水。值此离别之际，颇多感触难以言表，谨向所有传授知识于我的老师，无私帮助我的朋友和我亲爱的家人致以真诚的感谢！

回忆四年前初见张老师的那一幕，在南教楼的教室里他抑扬顿挫，语重心长的劝学，让我毅然决然选择了在石大继续深造。此后，经过逐步的打听和本科毕设期间的相处，我坚定的加入了材料多尺度模拟课题组。三年间，张老师经常提点我，从学业到思想，从当下到未来，面面俱到。他既规划了远大的目标，也实事求是地提醒我的不足，他经常说：研究生培养的并不是会做多少实验，会做几个模型，真正需要锻炼的是处理事情的能力和自信心。后来的种种经历，让我对此番道理深表赞同。而燕老师的教学培养与张老师的思想指导相辅相成，从本科到研究生期间，他严谨扎实的专业知识，和蔼可亲的为人态度总是让学生们津津乐道，亦让我这三年来感慨颇多：徜徉书海有幸遇良师益友，泛舟人生居然逢知己园丁。当我陷入迷茫时，他们就是我前行的榜样和倚靠，没有老师们的培养，不会有我获得的那些荣誉，更不会让我与三年前的自己截然不同，我已背起行囊，亟待乘风破浪。

在石大的七年时光，是我前25年人生写照中最精彩的一段插叙；亦是我走出校门面对繁杂社会的最大底气。感谢课题组李振老师和王晓老师在我遇到难题时给我的指导；感谢王文森、侯全刚、钟宏、巩克等师兄在我硕士期间给与我的莫大帮助；感谢李淑军、于顺昌、王一宁等同级好友的长期支持；感谢张魁元、郝喜顺、郝羽键等师弟师妹们的默默陪伴。当然，我也十分感谢我的父母抚育我长大和一如既往的支持我，感谢我的女朋友任同学不离不弃。最后，祝母校追求卓越，为祖国培养更多的人才，发扬石大精神！