

中图分类号：O647

单位代码：10425

学 号：Z16090710



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

2D-CAP 膜分离性能的分子模拟研究

Molecular Simulation Study on the Separation Performance of
Two-Dimensional Conjugated Aromatic Polymer (2D-CAP)
Membrane

工程领域： 材料工程

研究方向： 材料失效与表面改性

作者姓名： 王文森

校内导师： 燕友果 教授

二〇一九年五月

**Molecular Simulation Study on the Separation
Performance of Two-Dimensional Conjugated Aromatic
Polymer Membrane**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Wang Wensen

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：所呈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过的研究成果，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： 王文林

日期：2019年5月29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： 王文林

日期：2019年5月29日

指导教师签名： 甄友果

日期：2019年5月29日

摘要

海水淡化、CO₂分离捕获是解决淡水资源缺乏和全球变暖的有效途径。膜分离作为一种高效、节能和环境友好型分离技术，已经广泛应用于海水淡化和气体分离领域。膜分离的核心是膜材料，其决定着分离效率。目前，商业中采用的分离材料多为有机聚合物交联形成的三维多孔膜，渗透性能差，分离比低。因此，开发能够用于高效海水淡化或CO₂分离的新型膜对解决淡水资源危机和减缓温室效应意义重大。

本论文借助分子模拟手段对近期合成的一种新型二维多孔膜——二维共轭芳族聚合物(2D-CAP)膜分离性能进行探究，评估其作为海水淡化膜和CO₂分离膜的可行性，并对盐/水分离和CO₂筛分机制进行揭示。具体研究内容如下：

首先，对2D-CAP膜的盐/水分离性能进行研究，考察膜层数和静水压力对纳米流体输运行为的影响，并通过计算水分子和离子跨膜传输的能量势垒来评估2D-CAP膜作为海水淡化膜的潜力。模拟结果表明，双层2D-CAP膜具有完全的排盐性(100%)和超高的水通量(1172 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹)，其性能比商用海水淡化膜高3个数量级，是单层多孔MoS₂膜水通量的3倍。此外，双层2D-CAP膜在水溶液环境中具有很好的抗溶胀性能，能够确保在分离操作中不会因为层间溶胀而出现排盐能力下降。在整个模拟过程中，论文详细分析了2D-CAP膜孔结构及其周围官能团对水传输形态和传输速率的影响，并从静电作用和尺寸排斥两个方面细致揭示了膜对盐离子的阻挡作用。

随后论文研究了2D-CAP膜CO₂与N₂(CH₄)的分离性能，结果表明其允许CO₂高速渗透，但由于N₂及CH₄分子动力学直径与孔尺寸相差不大，2D-CAP膜无法实现对N₂和CH₄的有效阻挡，未展现出CO₂选择性。为了实现有效的CO₂分离，论文提出一种离子液体涂覆策略来动态调控2D-CAP膜孔径。对构建的2D-CAP支撑离子液体膜进行气体分离模拟研究，发现其不仅具有超高的CO₂渗透率(~10⁵ GPU)，而且表现出优异的CO₂选择性(>40)。通过观察离子液体在膜表面的分布形态及气体分子传输过程，研究证实[BF₄]⁻能够调控膜孔径而带来尺寸选择性，并且离子液体对CO₂的优先吸附也会带来部分选择性，因此，在两种选择机质共同作用下产生理想的CO₂筛分性。最后论文还研究了不同离子液体厚度和膜层数对2D-CAP支撑离子液体膜分离性能的影响。

关键词：2D-CAP膜，海水淡化，CO₂分离，分子模拟

Molecular Simulation Study on the Separation Performance of Two-Dimensional Conjugated Aromatic Polymer Membrane

Wang Wensen (Materials Engineering)

Directed by Prof. Yan Youguo

Abstract

Desalination and CO₂ capture are effective ways to solve the shortage of freshwater resources and global warming. Membrane separation, as an efficient, energy-saving and environmentally friendly method, has been widely used in the field of water desalination and gas separation. The core of membrane separation is membrane material, which determines the separation efficiency. At present, most of the separation materials used in commerce are three-dimensional porous membranes formed by crosslinking of organic polymers, which have poor permeability and low separation ratio. Therefore, to develop new materials that can be used for efficient water desalination or CO₂ separation is significant for addressing the freshwater crisis and mitigating the greenhouse effect.

In this thesis, the separation performance of a two-dimensional conjugated aromatic polymer (2D-CAP) membrane, a new two-dimensional porous membrane synthesized recently, was investigated by using molecular simulation. The feasibility of its application as a desalination membrane and CO₂ separation membrane was evaluated. The main research contents in this thesis were summarized below.

First, we used molecular dynamics simulations to study the desalination performance of 2D-CAP membrane and analyze the transmembrane hydrodynamics of mono- and multilayer 2D-CAP membranes as a function of layer number. The energy barriers to water and ions across these membranes were calculated to evaluate the potential of 2D-CAP to function as the ultimate reverse osmosis (RO) membrane. Our simulation results show that the bilayer CAP membrane exhibits superior ion rejection (100%) and a water flux (1172 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) with a performance that is three orders of magnitude higher than the commercial reverse osmosis membrane, even is three times higher than the theoretically reported monolayer

nanoporous MoS₂ membrane (the state-of-the-art membrane reported for desalination). In addition, the 2D-CAP bilayer membrane is highly resistant to swelling even at high water flux. The effects of pore structure and functional groups around the 2D-CAP membrane on the water transport morphology and transmission rate were also analyzed, and salt rejection mechanism was revealed from two aspects: electrostatic interaction and size exclusion.

The CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation performances of 2D-CAP membrane were also studied by molecular dynamic simulation. The results show that the 2D-CAP membranes allow high-speed CO₂ permeation. Due to the similar size between nanopores and the molecular dynamics diameters of N₂ and CH₄, the 2D-CAP membrane cannot effectively block N₂ and CH₄. The bare 2D-CAP membrane does not show any CO₂ selectivity. To achieve effective CO₂ separation, a strategy of coating ultrathin ionic liquid (IL) onto the 2D-CAP membrane was proposed to harmonize the pore size, and molecular dynamic simulations were adopted to investigate the gas separation performance of the 2D-CAP supported IL membrane (2D-CAP SILM). An ultrahigh CO₂ permeance of $\sim 10^5$ GPU, which is larger than many reported theoretically predicted results, was exhibited. Meanwhile, an excellent selectivity of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ beyond 40 was obtained to satisfy the industrial separation requirements. The selectivity could be ascribed to IL adsorption selectivity of CO₂ over N₂/CH₄ and a fascinating gating effect that anion of IL ([BF₄]⁻) suspending upside the pore center allows CO₂ passage while prohibits N₂/CH₄ passage. Furthermore, the effects of different IL thicknesses and membrane layers on the separation performance of 2D-CAP SILM were examined.

Keywords: 2D-CAP membrane, water desalination, CO₂ separation, molecular simulation

目 录

第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究依据和研究意义.....	1
1.3 研究内容及技术路线.....	3
第二章 二维材料分离膜研究现状.....	6
2.1 二维材料分离膜发展简介.....	6
2.2 二维材料分离膜种类.....	11
2.2.1 二维层状分离膜.....	11
2.2.2 二维多孔分离膜.....	15
第三章 2D-CAP 膜盐/水分离性能的分子模拟研究.....	18
3.1 引言.....	18
3.2 模型方法.....	19
3.2.1 模型构建.....	19
3.2.2 模拟细节.....	21
3.3 结果与讨论.....	22
3.3.1 水流量和排盐率.....	22
3.3.2 2D-CAP 膜的优势.....	24
3.3.3 孔道的几何结构和物理化学性质.....	25
3.3.4 盐/水分离的物理本质.....	27
3.4 本章小结.....	30
第四章 2D-CAP 膜 CO ₂ 分离性能的分子模拟研究.....	32
4.1 引言.....	32
4.2 模型方法.....	33
4.2.1 模型构建.....	33
4.2.2 模拟细节.....	35
4.3 结果与讨论.....	36
4.3.1 裸露 2D-CAP 膜的 CO ₂ 分离性能研究.....	36

4.3.2 IL 涂覆 2D-CAP 膜的 CO ₂ 分离性能研究.....	38
4.3.3 2D-CAP 层数对支撑离子液体膜 CO ₂ 分离性能的影响	43
4.3.4 IL 厚度对支撑离子液体膜 CO ₂ 分离性能的影响.....	45
4.4 本章小结.....	46
结 论.....	47
参考文献.....	49
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	59
致 谢.....	61

第一章 前言

1.1 研究背景

近年来，随着人口增长、工业发展，淡水资源不断稀缺，温室效应日益加剧，这对社会的可持续发展带来了严重挑战^[1]。研究表明海水淡化、CO₂ 分离是解决淡水资源缺乏和大气污染的有效途径。目前在工业中使用最广泛的是膜分离技术。

膜分离是指在膜两侧存在化学势差或外加能量时，物质会从膜一端渗透或反渗透到另一侧，而在渗透过程中，由于不同物质的渗透速率不同，从而实现混合物的分离纯化。自上世纪六七十年代开始，膜分离技术随着膜材料的发展快速在工业中应用起来，与其它传统的分离操作相比，其能耗低、效率高、操作简单、占用空间小、而且可以连续操作。最近的研究表明，在美国，化学分离大约占美国工业能源消耗的一半，占美国总能源消耗的 10-15%。而如果全部采用膜分离来实现对目标的分离，则可以使 80%的分离操作效率提高 10 倍^[2]。因此，长期研究发展高效的膜分离技术对工业的可持续发展具有重要意义。

膜分离的核心是膜材料，其决定着分离比和渗透率。目前工业中使用的分离膜材料大都是有机物聚合交联形成的三维多孔膜^[3]，由于孔径不均一，其选择性需要较大的膜厚来维持，而膜厚度的增加，被筛分分子的渗透率将下降，因此，当前工业中使用的分离膜是权衡选择性和渗透率后，具有一定分离效率的膜材料。为了进一步提高膜的分离效率，需要在保持选择性不变的情况下，提高被筛分分子的渗透性。近些年，纳米技术的发展，为膜分离技术注入了新的活力，已有的研究表明，二维材料由于其原子级厚度，允许分子快速跨膜，其渗透率较传统三维材料提高了好几个数量级，当其上存在合适的孔时，便可实现高效的分离^[4]。

1.2 研究依据和研究意义

二维材料是一种空间尺寸在两个维度远大于另外一维度的新型材料，其面内具有足够的强度，能够实现自支撑。二维材料是伴随着石墨烯（graphene）的合成而提出的。2004 年，曼彻斯特大学物理学家 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 采用胶带剥离的方法，第一次制备了单原子厚度的超薄碳膜（Atomically Thin Carbon Films），即石墨烯^[5]，该

工作打破了任何二维晶体不能在有限温度下稳定存在的认识，开启了二维材料的大门。由于二维材料的光、电、力、热、磁等性能较传统材料发生了很大的变化，因此，近年来一直受到人们的广泛关注。而且自石墨烯被成功制备后，其他各种二维材料相继被合成出来，如氧化石墨烯（graphene oxide, GO）、过渡金属二硫化物（transition-metal dichalcogenides, TMDs）和 MXenes 等，这些材料的各种性能不断被探索^[6]。

2008 年 Petr Král 在 JACS 上发表论文^[7]，采用分子模拟的手段研究了石墨烯作为离子分离膜的可行性，研究表明，在石墨烯表面上形成合适的孔，孔边缘被氢原子修饰时，会展现出高效的阴离子选择性，而孔边缘被氟原子和氮原子修饰时，会展现出高效的阳离子选择性，证明了多孔石墨烯可以作为高效的离子分离膜，将其引入到了分离领域。随后 Jiang 等人同样采用模拟的方法证明^[8]，在石墨烯上生成合适的亚纳米孔，可以实现 H₂/CH₄ 的高效分离，并且 H₂ 展现出超高的渗透率，该工作为高效的气体分离膜发展提供了新思路。此后，Jeffrey 等人采用分子动力学模拟的方法对单层多孔石墨烯盐/水分离进行了研究^[9]，结果表明单层的石墨烯纳米孔道能够有效的过滤水中的盐（NaCl）。他们系统地探究了脱盐效果与膜的孔径、化学官能团、静水压力的关系。发现膜阻止盐通过与孔直径有严格的依赖关系，适当尺寸的孔能够通过水流而阻挡离子。使用疏水的氢原子或亲水的羟基来钝化石墨烯孔道后发现，氢化的孔洞由于疏水作用，水渗透量较低，排盐率很高，羟基化的孔由于亲水作用，具有较高的水渗透量，但排盐率相对较低。这是由于羟基能够代替离子水合壳层中的水分子而使其水合半径减小，更容易通过。总而言之，纳米多孔石墨烯的水渗透率比传统反渗透膜高好几个数量级，其能在水净化领域扮演重要角色。

随后的实验证明，不仅石墨烯，其他二维材料如氧化石墨烯、二硫化钼等，只要在其表面生成合适的亚纳米孔，便能实现高效的海水淡化或气体分离。如 Kim 等人在石墨烯和氧化石墨烯上分别形成几个埃的缺陷孔^[10]，实现了 H₂ 与 CH₄、N₂ 的高效分离，而 Surwade 等人通过等离子体刻蚀方法^[11]，在石墨烯上形成亚纳米孔，实现了盐/水的高效分离。

像石墨烯、氧化石墨烯、二硫化钼等二维材料，在应用于分离领域时，需要在其表面上形成孔^[12-18]，来实现分子间的筛分。目前实现微纳孔的方法有很多，如电子束轰击^[19]、离子辐射^[20-22]和等离子体/化学刻蚀^[10, 11, 23]等，但生产的孔密度低，尺寸不均一，

而且能耗高，操作复杂，基本停留在实验研究阶段，严重阻碍了二维膜在分离领域的应用。

目前，大量的二维聚合物在实验上被合成^[24-29]，其自身具有规则排列的孔，有望解决上述打孔难的问题，而且其高效的分离性能也被人们所证实。如 Schrier 等人采用分子动力学模拟的方法研究了二维聚合膜 PG-ES1 对 CO₂、N₂ 及 CH₄ 的分离性能^[30]，结果表明在取到高的 CO₂/CH₄ 选择比时，CO₂ 的渗透率达到了 10⁵ GPU (gas permeation units)；Lin 等人采用分子动力学模拟的方法研究了二维聚物膜 covalent triazine frameworks (CTFs) 的盐/水分离性能^[31]，结果表明该膜在取到 100%排盐率的同时，允许水的高效通过，相比于聚酰胺膜，水渗透率提高了 2 个数量级。以上两种聚合膜孔径由于在亚纳米范围，从而实现了海水淡化或气体分离。而目前合成的绝大部分二维聚合物膜其孔径为几纳米，甚至数十纳米^[32-36]，无法实现像海水淡化、气体分离这种小分子级别的筛分，可供分离应用的膜种类极少。因此，研究探索能够实现高效海水淡化或气体分离的新型多孔膜对推动二维材料在分离领域的商业应用具有重要意义。

近期，新加坡国立大学 Loh 教授课题组合成了一种新的二维聚合物膜 two-dimensional conjugated aromatic polymer (2D-CAP) 膜^[37]，其骨架类似石墨烯，由芳环碳拼接而成，具有平面结构，在其面上，具有规则排列的高密度亚纳米孔，其密度高达 $4.382 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ，孔为长方形，孔尺寸为 $7.44 \times 12.38 \text{ \AA}^2$ ，孔边缘被 H 饱和，层与层之间是 ABAB 堆垛，AB 之间存在着错位，双层时，其孔尺寸为 $6.04 \times 11.38 \text{ \AA}^2$ ，层与层之间由范德华作用和静电相互作用连接，很容易将其剥离成只含有几层 2D-CAP 的纳米厚的膜。同时 2D-CAP 膜可以通过高温脱溴反应实现合成，易于工业上可控制备，并且其层内是由 C-C 共轭形成的大 π 键，具有一定的机械强度，对分离时所存在的压力具有一定的抵抗能力，可以作为分离膜的潜在候选者，但是其对海水淡化和 CO₂ 分离的性能如何，亟待研究证明。

1.3 研究内容及技术路线

本论文采用分子模拟的方法，对 2D-CAP 膜海水淡化和 CO₂ 分离性能进行研究。具体内容如下：

(1) 2D-CAP 膜海水淡化的分子模拟研究

为研究 2D-CAP 膜的盐水分离性能，我们构建海水淡化反渗透模型，统计渗透通过 2D-CAP 膜的盐离子和水分子，评估 2D-CAP 膜对不同盐离子的分离能力。在此期间，研究压力、层数对其分离性能的影响，在整个渗透过程中，对水分子在孔道内的速度、密度分布和氢键数目进行提取，获得其微观流动信息，对水分子和盐离子通过孔道时的平均力势（potential of mean force, PMF）进行计算，揭示其分离盐水的物理本质。

(2) 2D-CAP 膜 CO₂ 分离的分子模拟研究

为研究 2D-CAP 膜的 CO₂ 分离性能，我们构建混合气体渗透模型，统计渗透通过的气体种类和分子数目，评估 2D-CAP 膜对不同气体分子的阻挡能力。在此期间，研究 2D-CAP 层数和表面离子液体涂覆对其分离性能的影响，在整个模拟过程中，对气体分子的跨膜构象进行提取，获得其微观运动信息，对气体分子跨膜的 PMF 和气体分子与膜的相互作用进行计算，揭示其分离气体的物理本质。

针对本课题的研究内容，我们采用如下技术路线完成实验。

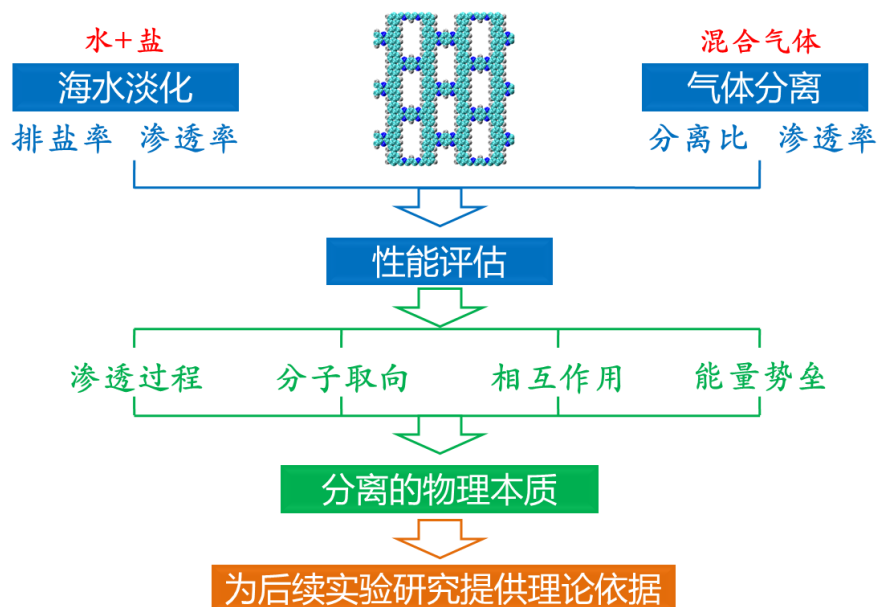


图 1-1 技术路线流程图

Fig. 1-1 Technology roadmap

首先构建盐水体体系来研究 2D-CAP 膜的盐/水分离性能，构建混合气体模型来研究 2D-CAP 膜的 CO₂ 分离性能，对于盐水分离模型，我们通过统计渗透通过的水分子数和盐离子数，获得膜的渗透率和排盐率，从而评估获得其盐水分离性能，对于气体分离模型，我们通过统计渗透通过的气体种类和分子数目，获得膜的渗透率和气体分子间的选择比，从而评估获得其气体分离性能。

然后对整个分离过程进行详细分析，获取水分子和气体分子通过孔时的速度、取向等微观信息，深入了解其渗透过程，获取筛分分子与 2D-CAP 膜的相互作用，进而对模拟中的各种现象进行解释，计算分子渗透通过膜的能垒，掌握其分离通过时的难易程度。从以上几个方面揭示出 2D-CAP 膜分离的物理本质，为后续实验研究和工程应用提供理论依据。

第二章 二维材料分离膜研究现状

2.1 二维材料分离膜发展简介

膜分离是一种节能和环境友好型分离技术^[38-40]，其允许连续操作，并且易于维护，已被广泛应用于海水淡化和气体分离领域。目前，工业中采用的绝大多数分离膜都是聚合物膜^[41]，其渗透率与膜厚近乎成反比，因此，较薄的膜拥有较高的渗透性。但是不幸的是，膜的渗透性和选择性之间存在着平衡^[42-44]，即增加渗透率意味着要牺牲选择比，反之亦然。因此，在商业应用中采用的分离膜都是在权衡渗透率和选择比之后，能够获得最大经济效益的膜材料。如何在提高膜渗透率的同时，不牺牲其选择性已成为当前研究的热点。而二维材料的出现，为该问题的解决提供了新的思路。

起初，研究人员将二维纳米片参入聚合物中，形成混合基质膜（mixed matrix membranes, MMMs）^[45-47]，发现聚合物链与纳米片之间会形成界面空位。这些空隙能够提供比纯聚合物膜更高的渗透性。更为可喜的是，纳米片的存在，会对大分子的跨膜进行阻挡，增加传质阻力，故而混合基质膜获得了更高的选择性。但是，由于有机聚合物链和无机纳米片之间亲和力差，导致其力学强度低，稳定性差。随后的研究表明，对二维纳米片表面进行修饰，进行官能团或聚合物链的接枝，能够有效提高其机械强度和稳定性。Shen 等人利用 GO 膜表面羟基和环氧基与聚醚嵌段酰胺（PEBA）链的氢键作用^[48]，将 GO 沉积在 PEBA 聚合物环境中，形成混合基质膜（图 2-1），其 CO₂ 分离稳定性超过 6000 min。然而，由于二维材料与聚合物基质的更紧密结合，降低了其渗透性。为了获得更高的渗透率，研究人员将多孔二维纳米材料，如金属有机骨架材料（Metal-organic framework, MOFs）、多孔有机骨架材料（porous organic frameworks, POFs）和共价有机骨架材料（Covalent Organic Frameworks, COFs），掺杂到聚合物中^[49]，来增加分离分子的扩散通道（图 2-2）。随着 MOFs 和 COFs 等多孔材料剥离技术的成熟，其能够稳定得分散在聚合物相中，极大促进了分离膜的发展，具有高渗透和高选择性的新型分离膜不断被合成，但是，由于其力学性能的限制，目前，合成出来的绝大多数混合基质膜应用于气体分离领域，能够满足水处理要求的膜种类较少。但随着二维材料与聚合物复合膜的研究深入，更多更高效的分离膜将会被陆续制备。

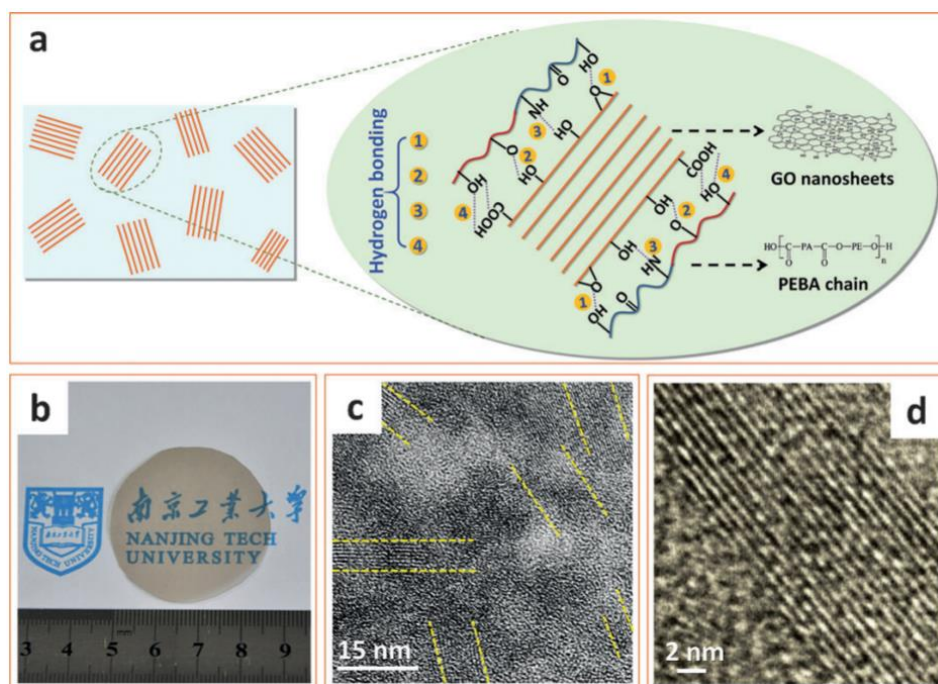


图 2-1 (a) 通过 GO 与 PEBA 链之间的氢键作用，GO 膜在聚合物环境中组装成膜的示意图，(b) GO 基薄膜的数码照片，(c) 总览（黄色虚线是为了清楚显示在该区域内的 GO 层），(d) GO 基膜的 TEM 图像^[48]

Fig. 2-1 (a) Scheme of the assembly of GO nanosheets in polymeric environment based on hydrogen bonds formed between GO and the PEBA chain, (b) Digital photographs of GO-based membrane, (c) Overview (the yellow dashed lines are eye-guiding lines indicating the GO laminates in these regions), (d) Expanded TEM image of GO-based membrane^[48]

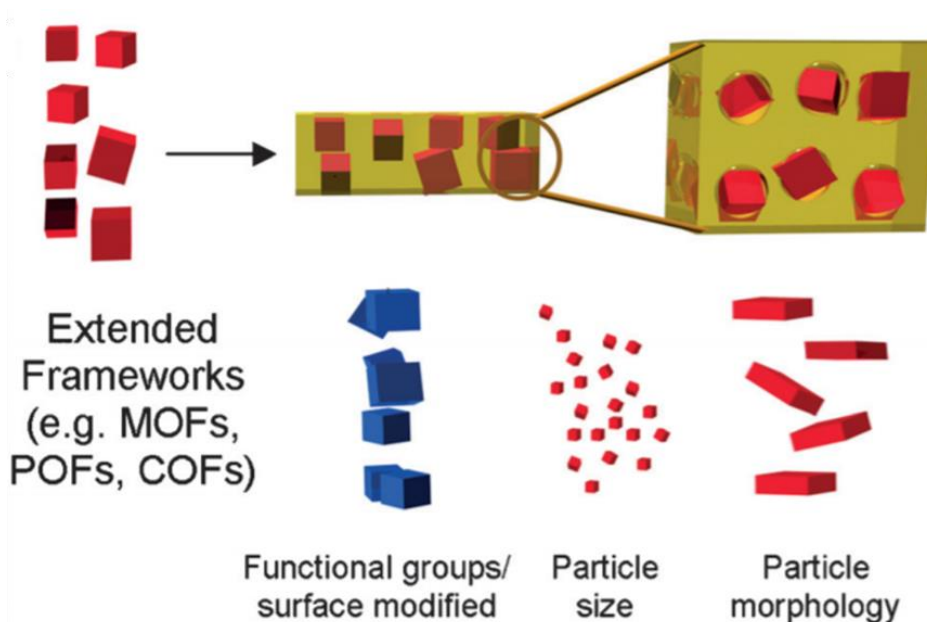


图 2-2 包含扩展骨架的混合基质膜的结构示意图，可以选择不同的填充材料，不同颗粒大小和形状的扩骨框架来进行混合基质膜设计^[49]

Fig. 2-2 Schematic representations of the structure of mixed-matrix membranes containing an extended framework. A selection of parameters is shown for the extended frameworks with different possible components for the filler materials, particle sizes, and shapes^[49]

二维材料除了与聚合物复合形成混合基质膜进行分离外，其自身通过组装也能够作为分离膜进行筛分分子。在石墨烯合成之初，除了对其优异的电学性能的关注外，大量的研究同时证明其具有超强的机械强度，这为其成为了分离膜提供了可能，但进一步的研究表明，p 轨道上的离域电子云能够阻碍石墨烯芳香环中的空隙，即使是最小分子也无法渗透通过^[50]。石墨烯的不渗透性使得它可以用作气体和液体渗透的屏障，或保护金属表面免受腐蚀。为了将其成功应用于分离领域，人们对其表面进行设计，使其能够通过较小的分子而阻挡其它大分子。一种简单可行的方式被开发出来，即通过引入人工纳米孔的方式实现纳米级过滤。随后系列研究证明了其不仅能够取得优异的分离比，而且渗透率较传统材料提高了几个数量级。其高渗透性源于原子级长度的扩散路径，而分离性则源于尺寸排斥和静电作用（图 2-3 (a)）。由于在其表面上生成均匀的纳米孔具有很高的技术挑战性，人们开始转向其它石墨烯基的材料。氧化石墨烯，作为石墨烯的氧化物，同样具有层状的结构，但其制备成本低，更易于大规模生产，立即受到了研究者的关注。通过控制抽滤方式^[51]，氧化石墨烯膜可以组装成层状膜（图 2-4），由于层与层之间在面内存在着很大空隙，而且层间也具有通道，因此 GO 膜具有高的渗透性。同时，由于层间通道只允许直径比层间距小的分子通过，带来一定的选择性，此外由于膜的吸附选择性和膜边缘的带电官能团也能够带来部分选择性（图 2-3 (b)）。因此，GO 膜成为了新一代分离膜的代表^[52-54]，但是当将其应用于水处理体系时，由于其表面官能团的强吸水性，层间会随时间发生溶胀，从而失去分离能力^[55, 56]。对于气体分离，其效率不断突破 2008 年 Robeson 上线。但是，在长时间的强交叉气流作用下，由于弱的层间结合力，会导致其层状结构解离，分离能力出现丧失。当前，人们致力于采用各种技术手段来提高 GO 膜稳定性^[57-60]。Abraham 等人提议^[55]，首先在不同湿度的环境中获得不同层间距的 GO 层状膜，然后采用环氧树脂进行封装（图 2-5 (a-d)），再进行分离使用，由于存在机械束缚，其稳定性得到了提高。Morelos-Gomez 等人研究发现^[61]，在 GO 膜中适当混入石墨烯片层（图 2-5 (e-h)），可以有效防止其在水环境中的溶胀，进而可以实现较长时间的分离操作。Chen 等人采用较小的阳离子来实现 GO 膜层间距的控制（图 2-5 (i-k)），进而分离尺寸更大的盐离子^[62]。以上方法都在实验室尺度上实现了很好的效果，但要其推广大到工业尺度上，实现层状 GO 膜的商业分离应用，还需要走很长的路。

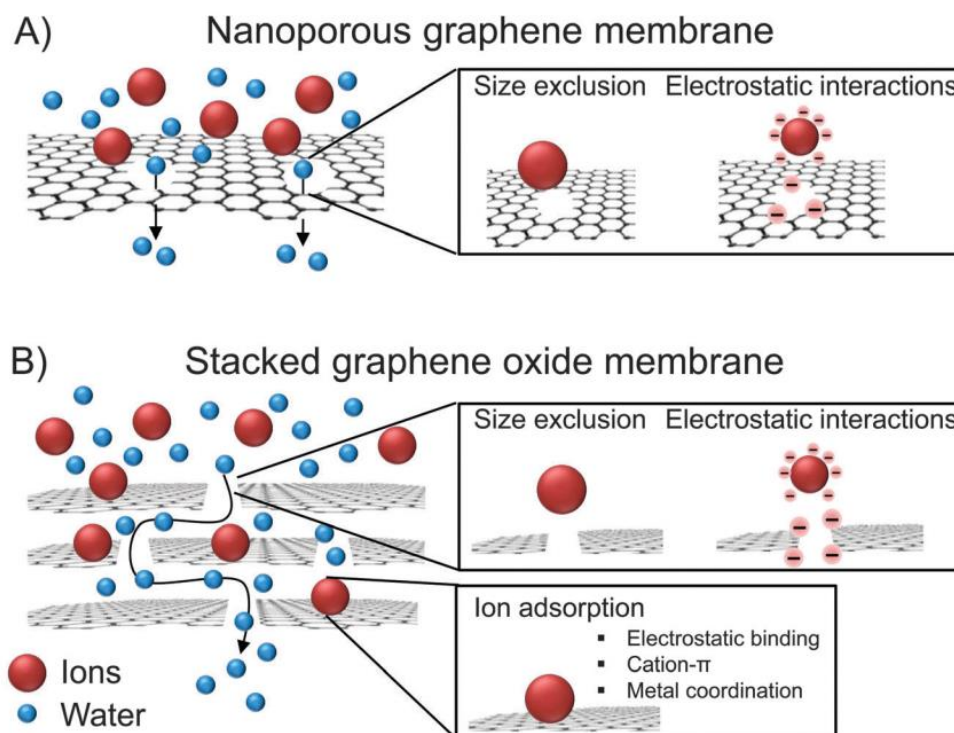


图 2-3 两种石墨烯基薄膜的示意图：(a) 含有确定孔大小的单层石墨片构成的纳米多孔石墨烯膜，其选择性是通过尺寸排斥和带电物质与孔之间的静电排斥来实现的，(b) 堆叠 GO 层形成的薄膜，在堆叠的 GO 膜中，孔的大小由各片之间的层间距离决定，除了尺寸排除和静电相互作用外，GO 膜的选择性也源于离子对 GO 膜的吸附^[50]

Fig. 2-3 Schematic representation of the two types of graphene-based membranes. (a) Nanoporous graphene membranes consist of a single layer of graphene with nanopores of defined pore size. Selectivity is achieved by size exclusion and electrostatic repulsion between charged species and the pores. (b) Membranes composed of stacked GO sheets. In stacked GO membranes, the size of the pores is determined by the interlayer distance between the sheets. In addition to size exclusion and electrostatic interaction, selectivity in stacked GO membranes also results from adsorption of ionic species to the GO sheets^[50]

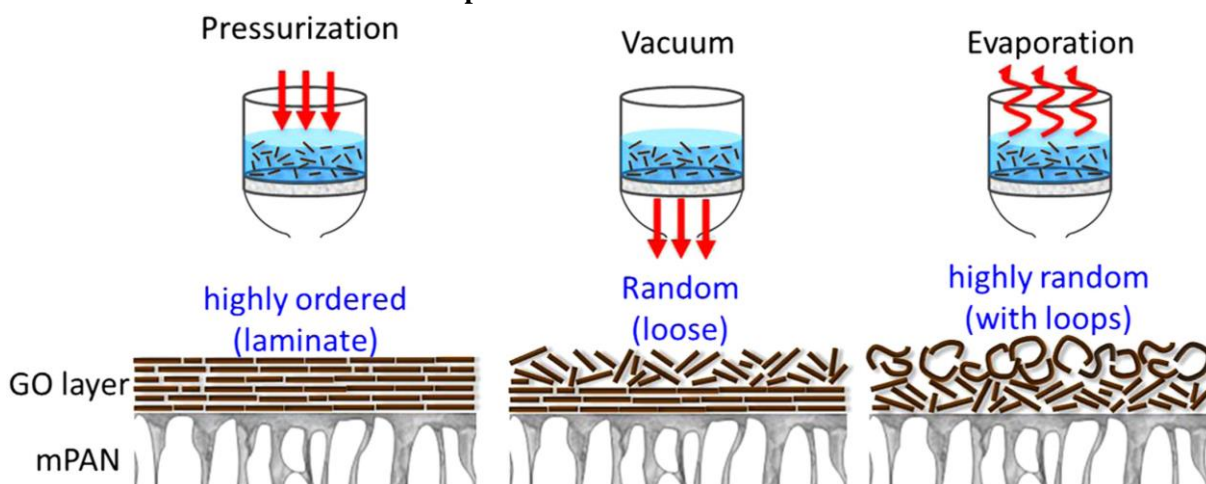


图 2-4 通过三种驱动力制备的 GO/mPAN 复合膜示意图^[51]

Fig. 2-4 Schematic diagrams of composite GO/mPAN membranes fabricated through three types of driven forces^[51]

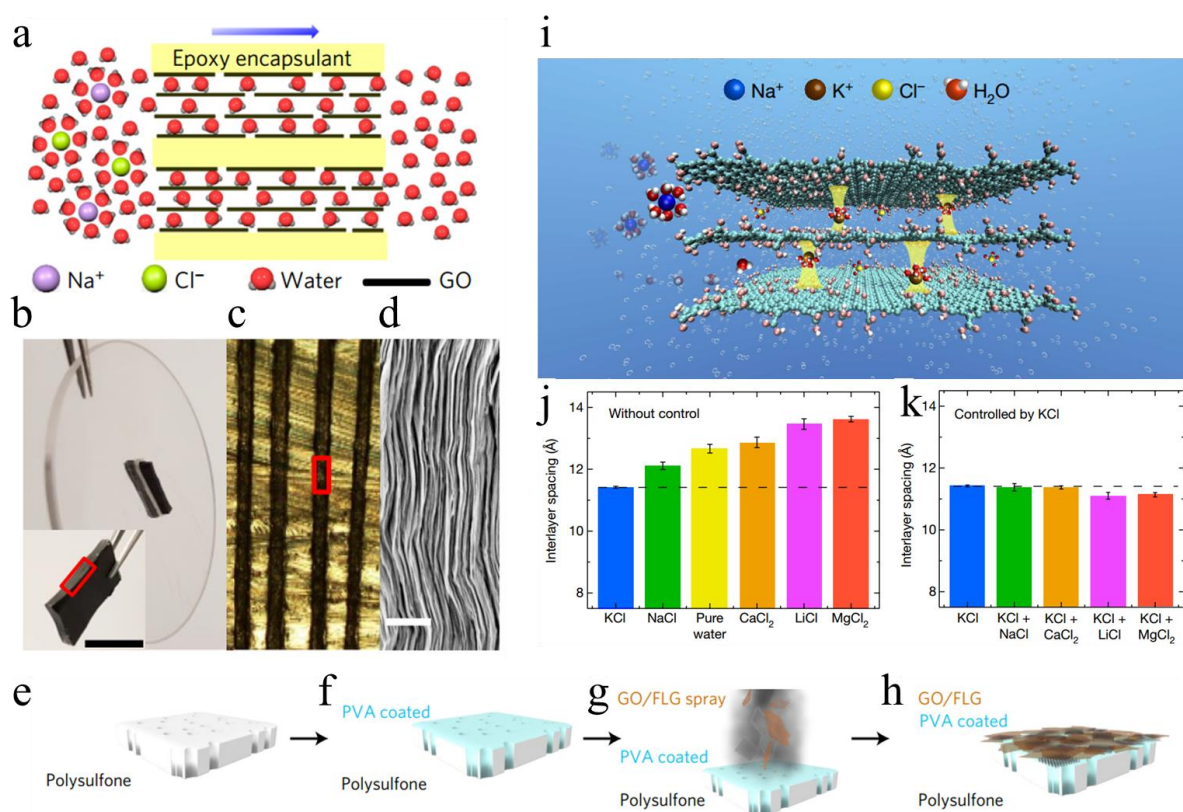


图 2-5 (a-d) 物理限制的 GO 膜^[55]: (a) 离子/水沿石墨烯平面渗透方向的示意图, (b) 粘在直径 5 cm 塑料盘内矩形槽中的 PCGO 膜的照片, (c) 图 b 中用红色矩形标记区域的横截面的光学显微照片, 其显示了嵌入环氧树脂中的 100 微米厚 GO 层状膜 (黑色), (d) 图 c 中标记区域的扫描电镜图, 标度尺: $1 \mu\text{m}$ (e-h) GO/FLG (few-layered graphene) 膜制备^[61]: (e) 多孔聚砜基底 (f) 在基底上进行 PVA 涂覆 (蓝色), (g) 用喷涂法沉积 GO/FLG 溶液 (h) 复合膜, 其 GO 和 FLG 片平行于表面排布, (i-k) 独立式阳离子控制的 GO 膜的层间间距^[62]: (i) K^+ 离子在 GO 膜中如何固定层间间距的示意图, 以便在纯水可以穿透的情况下排除其他阳离子, (j) 浸在纯水或各种 0.25 mol L^{-1} 盐溶液中的 GOMs 的层间间距, (k) 先浸入氯化钾溶液中, 然后浸入各种盐溶液中的 GOMs 层间间距, 误差线表示样品三个不同点的标准偏差

Fig. 2-5 (a-d) Physically confined GO membranes^[55] (a) Schematic illustrating the direction of ion/water permeation along graphene planes. (b) Photograph of a PCGO membrane glued into a rectangular slot within a plastic disk of 5 cm in diameter. Scale bar, 5 mm. (c) Optical micrograph of the cross-sectional area marked by a red rectangle in b, which shows 100- μm -thick GO laminates (black) embedded in epoxy. (d) Scanning electron microscopy image from the marked region in c. Scale bar, $1 \mu\text{m}$. (e-h) GO/FLG membrane preparation^[61] (e) Porous polysulfone substrate. (f) PVA coating on the substrate (blue). (g) The GO/FLG solution is deposited by spray-coating. (h) The composite membrane, with the GO and FLG sheets oriented parallel to the surface. (i-k) Interlayer spacings in freestanding cation-controlled GOMs^[62] (i) A schematic of how K^+ ions in a GOM determine and fix the interlayer spacing such that other cations are rejected while pure water can penetrate. Yellow pillars between the graphene oxide sheets depict the fixation of interlayer spacing by hydrated K^+ . (j) Interlayer spacings for GOMs immersed in pure water or in various 0.25 mol L^{-1} (0.25 M) salt solutions. (k) Interlayer spacings of GOMs that were soaked in KCl solution, followed by immersion in various salt solutions

除了 GO 膜，其它很多层状二维膜被陆续合成出来，如 TMDs、MXenes 和还原氧化石墨烯等。通过抽滤、喷涂或层-层组装方法，这些材料可以被制备成层状薄膜，大量的研究已经在展开来研究其作为分离膜的可行性。除此之为，很多新型的、自身含有孔隙的二维膜也被合成出来，其组装成膜后的分离性能也正在被探索。

2.2 二维材料分离膜种类

二维材料分离膜根据合成材料不同大致分为三类，即混合基质膜、二维层状分离膜和二维多孔分离膜。这三类膜中，分子传输路径各有不同，筛分机理存在着差异。在混合基质膜中，分子主要通过聚合物与二维片层之间的界面空位渗透，其筛分源于其孔隙的阻挡。在二维层状分离膜中，二维纳米片被抽滤压制成膜，分子主要通过层间通道进行渗透，其通过层间阻挡较大分子的通过。在二维多孔膜中，分子以穿孔跨膜运输为主，此时分离主要基于纳米孔的尺寸阻挡，三种分离机理见图 2-6^[63]。因此，为了获得更为优异的分子分离性能，研究人员或致力于优化二维纳米片与聚合物或无机基质的相容性，或精确调控二维纳米片之间的层间距，或开发合成含有合适面内孔径的新型二维多孔材料。截至目前，大量的研究工作已经被开展，所涉及的二维膜种类繁多，在本节中，我将着重介绍几类典型的二维层状分离膜和二维多孔分离膜。

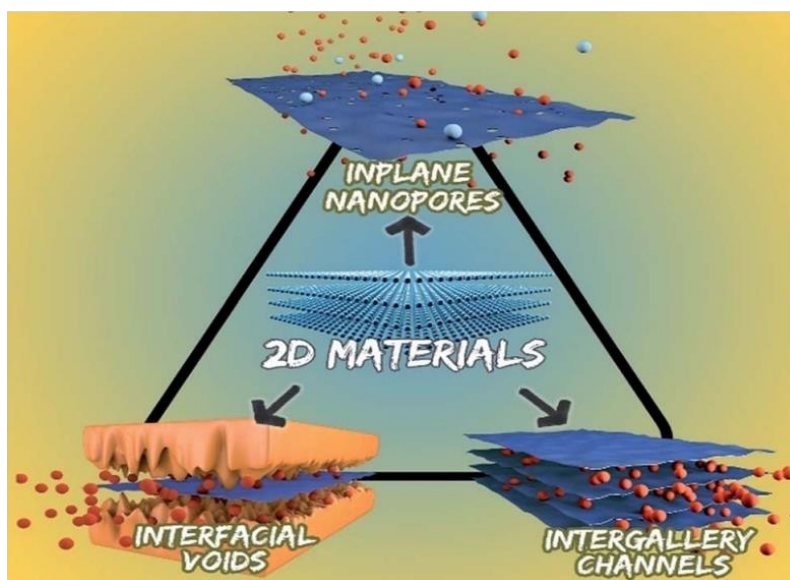


图 2-6 二维材料基膜的分离机理^[63]

Fig. 2-6 Illustration of separation mechanisms for 2DM-based membranes^[63]

2.2.1 二维层状分离膜

(1) 氧化石墨烯膜

2012年, Nair 等人在 *Science* 杂志上发文^[64], 他们制备出了厚度为 0.1-10 mm GO 层状膜 (图 2-7)。在测试膜渗透性时, 他们发现 GO 膜能够不透液体, 蒸汽和气体, 包括氦气, 但却能允许水的无阻碍渗透 (H_2O 渗透率至少比 He 快 10^{10} 倍)。Nair 等人把这种水的高速传输归因于单层水通过由紧密相邻的石墨烯片形成的二维毛细管的低摩擦流动。而其他分子的扩散则会被在低湿度下和/或用水堵塞毛细管的变窄来阻止。自此, 拉开了对 GO 膜层间物质输运行为研究的序幕。

2013年, Kim 和 Li 等人研究表明 GO 膜具有良好的气体分离性能。Kim 等人发现^[65], 可以设计石墨烯和氧化石墨烯 (GO) 之间堆垛成膜方式来实现所需气体的分离 (图 2-8)。对于层状 GO 膜 (3-10 nm), 气体的传输行为强烈地取决于 GO 堆叠结构内的互锁程度。在高相对湿度下, 通过良好互锁的 GO 膜实现了高二氧化碳/氮气选择性, 这适合于燃烧后的二氧化碳捕获。Li 等人制备了厚度为纳米级的 GO 膜 (1.8 nm - 18 nm), 并研究了其对混合气的分离性能, 发现对 H_2/CO_2 和 H_2/N_2 的选择性分别可以达到 3400 和 900, 高出商业分离膜 1-2 个数量级^[66]。GO 膜的超高气体分离性引起了研究者的广泛关注, 在随后的一系列研究中, 都得到了类似的结果, 但由于其较弱的层间结合力, 在长时间渗透操作中会发生解离, 因此, 致力为提高其稳定性的研究一直在进行着。

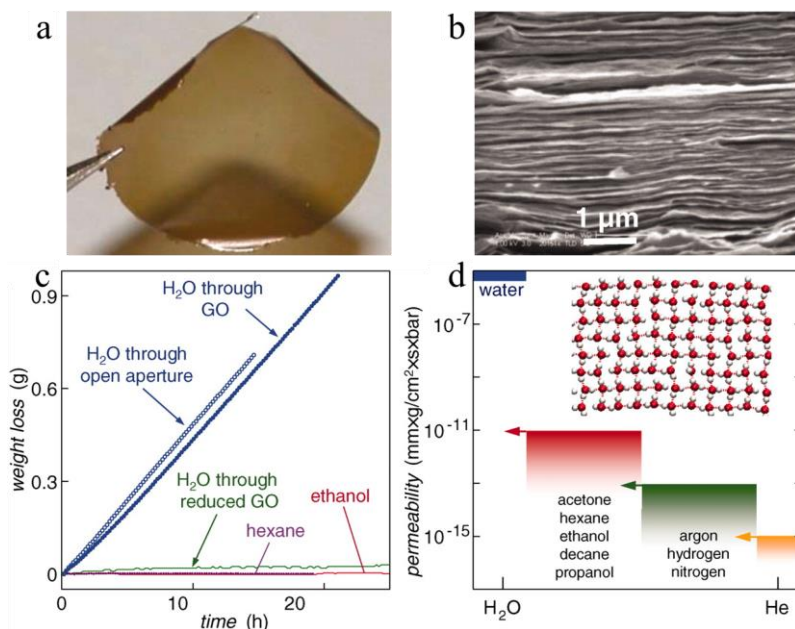


图 2-7 (a) 从铜箔上剥离的 1 毫米厚 GO 膜的照片, (b) GO 膜 SEM 横截面图, (c) 通过 GO 膜的物质渗透量随时间变化图, (d) 水及各种气体小分子通过 GO 膜的渗透率^[64]

Fig. 2-7 (a) Photo of a 1-mm-thick GO film peeled off of a Cu foil. (b) Electron micrograph of the film's cross section. (c) Weight loss for a container sealed with a GO film. (d) Permeability of GO paper with respect to water and various small molecules^[64]

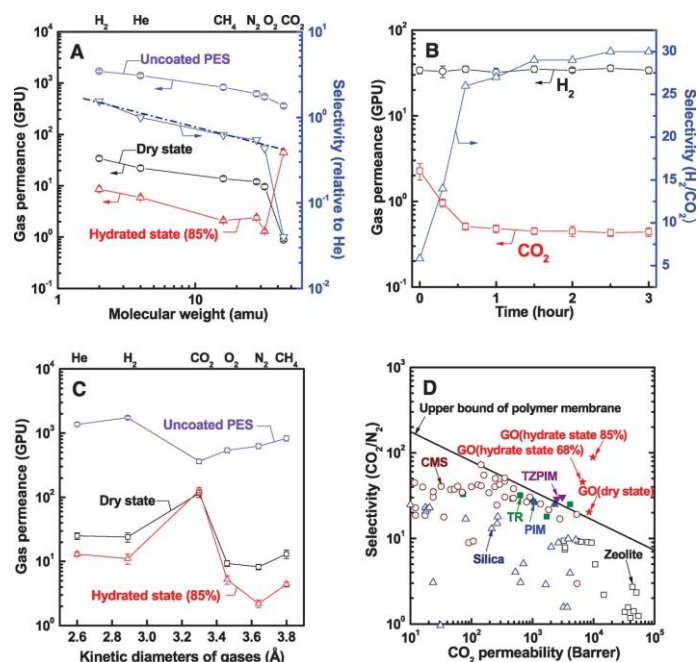


图 2-8 (a) 通过 GO 膜的各种气体的渗透率, (b) 类型 1 的 GO 膜中 H₂ 和 CO₂ 的渗透率和选择性, (c) 干湿两种环境下气体在类型 2 的 GO 膜中渗透性, (d) 类型 2 的 GO 膜中 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性^[65]

Fig. 2-8 (a) Gas permeances of GO membranes as a function of molecular weight (method one; dashed line represents the ideal Knudsen selectivity) under dry and humidified conditions. amu, atomic mass unit. (b) H₂ and CO₂ permeances and H₂/CO₂ selectivity of method one GO membranes as a function of permeation time. (c) Gas permeances of GO membranes as a function of kinetic diameter (method two) under dry and humidified conditions. (d) Relation between CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity of method two GO membranes under dry and humidified conditions^[65]

(2) 过渡金属硫化物 (TMDs)

类似于氧化石墨烯膜, TMDs 层状膜^[67, 68]是通过范德华力将多个单层膜堆垛而形成的。其典型的化学式为 MX₂, 其中 M 代表过渡金属元素, X 是硫族元素 (S、Se 或 Te)。单层 TMD 是由三层原子组成: 过渡金属原子层被两个硫族原子层包围。相比于 GO 膜, TMDs 具有如下优势^[69-71]: (a) 由于 TMDs 之间存在很强的范德华力, 其能在大范围 PH 溶液中保持完整而不分解。(b) 由于其三原子层结构, 单层 TMD 片的刚性高于 GO 片。(c) 不像 GO 膜存在氧化区, 低粗糙度的 TMDs 表面与水的亲和性很低, 因此其允许水分子在层间的高速传输。此外, MoS₂ 单层具有很好的抗菌性^[72], 并且无毒, 很适合于水处理。

Peng 等人^[73]第一次通过组装原子厚 MoS₂ 片获得层状膜 (图 2-9)。对其进行渗透测试, 发现 MoS₂ 层状膜具有超高的水渗透率 (245 LMH bar⁻¹), 这是能够获得相同伊文思蓝截流率的 GO 膜的 3-5 倍。并且由于 MoS₂ 纳米片较大的面内刚性, 该膜能够可承受

高达 1.0MPa 的高压。进一步研究表明，在 WS_2 层状膜中引入纳米氧化铜颗粒^[74]，可以有效扩大层间距。在获得与商业膜相同分子截流率的同时，其渗透率高出商业膜两个数量级 (730 LMH bar^{-1})。除了水处理外，采用 MoS_2 膜进行气体分离也一直受到关注。Eswaramorthy 等人报道了一种 1 T MoS_2 膜的制备方法^[75]，该膜对 H_2 的渗透性可达 1175 barrer，对 H_2/CO_2 的选择性为 8.29 (图 1-10 (a))。Wang 等人制备了超薄的 MoS_2 膜^[76]，研究表明这些膜具有优越的 H_2/CO_2 分离性能和极高的 H_2 渗透性。 H_2/CO_2 分离性能超过了聚合物和无机膜的 Robeson 上限 (图 1-10 (b))。当前对 TMDs 膜分离性能的研究还在大量进行，在未来更多优异性能的膜会被制备。

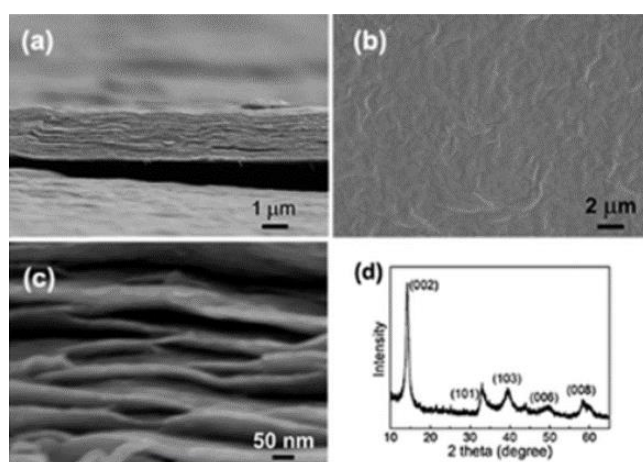


图 2-9 (a) MoS_2 膜横截面，(b) 俯视图，(c) 厚度为 $1.7 \mu\text{m} \pm 60 \text{ nm}$ 的 MoS_2 膜的高倍率 SEM 横截面图，(d) XRD 图^[73]

Fig. 2-9 (a) Cross-section, (b) top-view, and (c) high-magnification cross-sectional SEM images of a MoS_2 membrane with a thickness of $1.7 \mu\text{m} \pm 60 \text{ nm}$, (d) XRD pattern recorded from the sample as shown in (a)^[73]

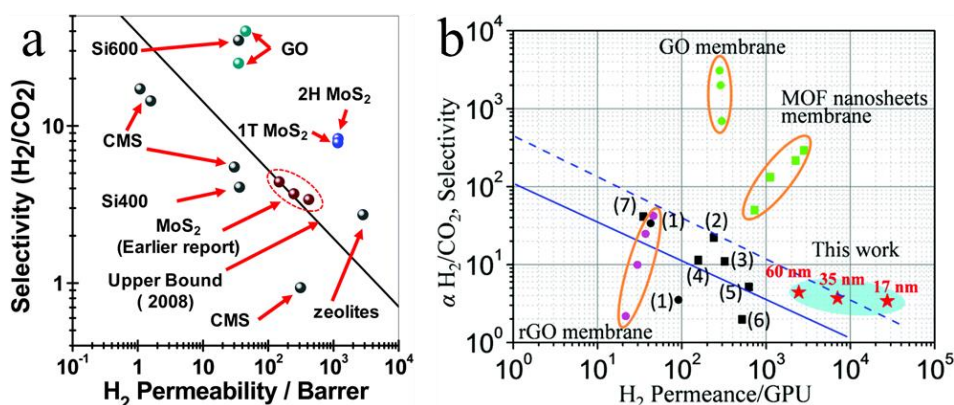


图 2-10 (a) 1T 相和 2H 相 MoS_2 膜与其它分离膜的气体分离性能比较^[75]，(b) MoS_2 膜与聚合物膜和无机微孔膜的气体分离性能比较^[76]

Fig. 2-10 (a) Comparison of ideal H_2/CO_2 gas separation performance of the as-prepared MoS_2 membrane (1T) and MoS_2 membrane heated at $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (2H) with other membranes reported in the literature^[75] (b) Comparison of MoS_2 membranes with polymeric membranes and inorganic microporous membranes for H_2/CO_2 separation, assuming the membrane thickness is $0.1 \mu\text{m}$ ^[76]

2.2.2 二维多孔分离膜

(1) 纳米多孔石墨烯膜（nanoporous graphene, NPG）

完整的石墨烯膜是不允许分子渗透通过的，只有在其表面形成亚纳米孔才能够实现分子的跨膜和分离。Surwade 等人通过氧等离子刻蚀的方法制备了含有纳米孔分布的单层石墨烯膜（图 2-11（a）），并研究了其海水淡化性能^[11]。结果表明该膜不仅具有超高的排盐率（接近 100%），而且具有可观的水渗透率（ $10^6 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）。虽然很难将这些膜扩大到工业应用，但这项先进的研究已经展现出了纳米多孔石墨烯在水淡化中的实用潜力。Boutilier 等人在采用离子轰击和氧等离子体刻蚀方法进行对石墨烯进行“打孔”之前，首先对石墨烯下方的多孔支架（AAO）进行了设计，以尽量减少分离时物质通过较大缺陷处泄漏^[77]。气体渗透结果表明，其对氢气/二氧化碳的分离性能超过了聚合物分离膜的 Robeson 上限（图 2-11（b））。该研究表明 NPG 膜能够应用于气体分离领域。

此外，Kidambi 等人^[78]报道了一种制备大面积、原子厚的 NPG 膜的方法。他们先密封 IP 工艺引入的缺陷，然后利用氧等离子体蚀刻法在石墨烯上产生纳米孔（尺寸小于 1 nm，图 2-12（a））。实验结果显示相比于商业透析膜，NPG 膜渗透性提高了 1-2 个数量级。除了氧等离子体蚀刻外，Wang 等人设计了一种超薄 NPG 膜^[79]，他们通过在高温下用金属氧化物纳米颗粒选择性地去除碳原子，获得纳米孔。所得 NPG 膜的孔径约为 50 nm，孔密度为 $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。在 0.2 bar 的条件下，其通量可达 4600 LMH，比相同孔径的氧化铝膜和 PC 膜的通量大 40-400 倍（图 2-12（b））。水通量的增加主要源于水分子的传输路径的缩短。虽然制备纳米孔的不同方法不断被发明，但要实现均匀、高密度的亚纳米孔还有很长的路要走。

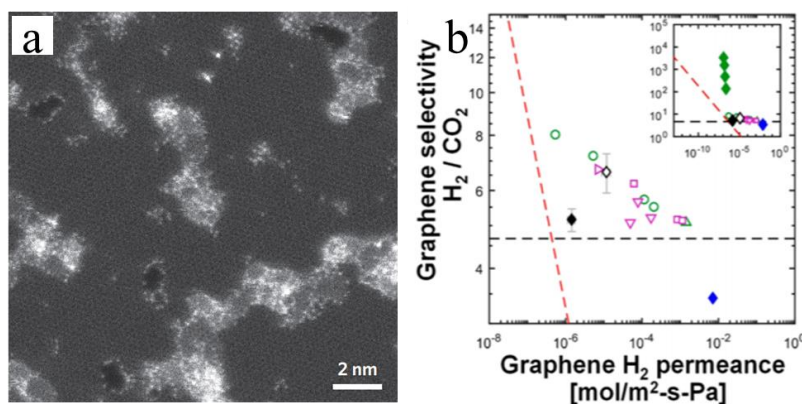


图 2-11 (a) 多孔石墨烯 STEM 图像^[11]，(b) 多孔石墨烯膜与其它膜的气体分离性能比较^[77]
 Fig. 2-11 (a) Aberration-corrected STEM images of graphene after 1.5 s exposure to oxygen plasma^[11]
 (b) Performance comparison of the graphene membrane with results from the literature^[77]

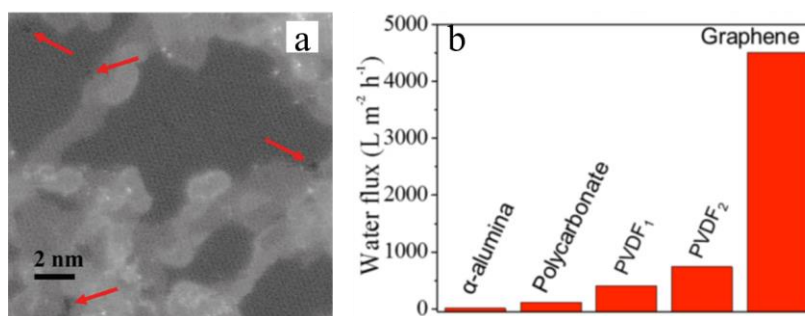


图 2-12 (a) 多孔石墨烯 STEM 图像^[78], (b) 五种超滤膜的水流量^[79]

Fig. 2-12 (a) High resolution scanning transmission electron microscopy (STEM) images^[78] (b) Water fluxes of five ultrafiltration membranes^[79]

(2) 共价有机骨架材料 (COFs)

COFs 是由有机分子构建块通过共价键连接形成的纯有机聚合物。分子构建块一般由轻元素如氢、硼、碳、氮和氧等构成。自 Yaghi 等人首次报道 COFs 的合成以来^[80], 各种 COFs 被陆续合成出来。COFs 由于具有可调的孔结构, 并且与聚合物有很好的相容性, 使其可以设计成为高选择性的分离膜并应用于实际工业操作中。由于存在着各种类型的平面有机构建块, 目前合成的大多数 COFs 呈现二维层状结构^[81-83]。其层间结合主要通过范德华相互作用, 因此易容将其剥离成分离用单层膜。

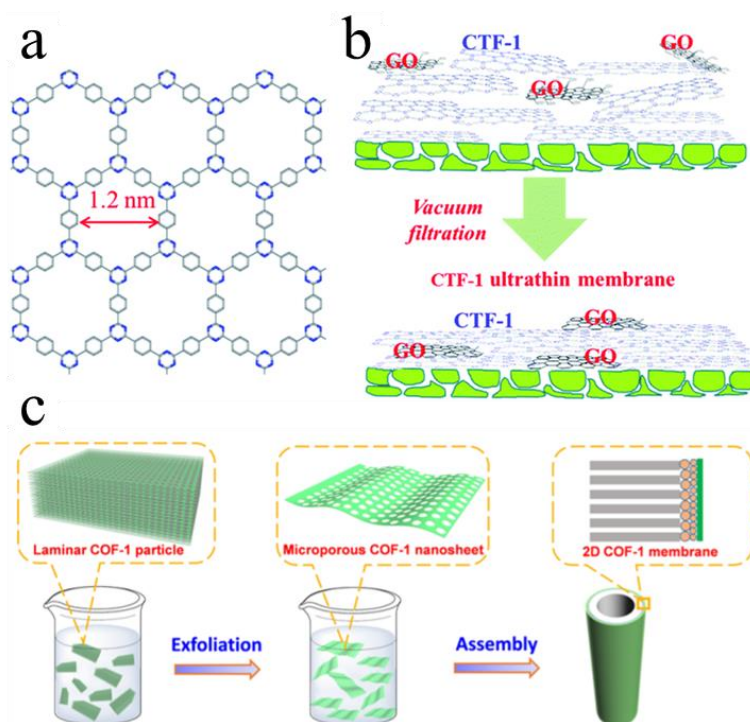


图 2-13 (a) CTF-1 的晶体结构^[84], (b) 超薄 2D-CTF-1 膜示意图^[84], (c) COF-1 膜示意图^[85]

Fig. 2-13 (a) Crystalline structure of CTF-1 viewed along the z direction (C, gray; N, blue; H atoms are omitted for clarity)^[84], (b) schematic of the preparation of ultrathin 2D-CTF-1 membranes with the assistance of GO acting as a "magnetic sheet"^[84], (c) Schematic illustration of the preparation of a COF-1 membrane via the assembly of exfoliated COF-1 nanosheets^[85]

Ying 等人采用 GO 辅助的层-层堆垛策略构建了超薄的 CTF-1 (covalent triazinebased framework-1) 膜进行气体分离 (图 2-13 (a-b)), 发现其允许 H_2 的超快渗透^[84]。并且由于纳米片的堆叠, 层间和面内通道变窄, 产生了优越的 H_2/CO_2 分离比。其分离性能超过了 Robeson 上限。Li 等人将剥离的 COF 片层组装成了超薄的 COF 膜进行气体分离 (图 2-13 (c)), 同样发现其允许气体 (H_2 、He 和 N_2 等) 高速渗透^[85]。COFs 膜除了用于气体分离外, 还可以用于水处理。Lin 等人采用模拟的方法^[86], 计算了 CTF (covalent triazine frameworks) 膜的盐/水分离性能, 发现其能够在实现高效排盐的同时, 允许水分子快速渗透, 水渗透率高出商业渗透膜两个数量级。目前已合成的 COFs 种类已经很多, 但由于较大的孔径分布, 适合于海水淡化或气体分离的种类却很少。当前对新型 COFs 合成的研究方兴未艾, 研究者正不断地在探索适合于海水淡化和气体分离的膜。

第三章 2D-CAP 膜盐/水分离性能的分子模拟研究

3.1 引言

当前社会，淡水资源不断枯竭，世界人口不断增加，与日俱增的淡水需求使得人们不断探索新的技术方法来满足对淡水资源的供应。海水淡化技术被认为是一种行之有效的解决方式。目前，反渗透（RO）是最广泛采用的海水淡化工艺^[87-89]，而且，为了提高反渗透膜的效率，学者们进行了大量的工作。人们的目标是在维持较低能耗和低成本的同时，努力提高水渗透率和排盐率^[90]。而新的分离膜材料已成为实现该目标的关键因素。

二维（2D）材料，如纳米多孔石墨烯、过渡金属二硫化物（TMDs）、石墨烯和共价有机骨架材料（COF）等被认为是下一代纳米多孔膜的候选材料。目前，在实验室尺度上进行的初步研究表明，二维材料由于其原子级厚度、亚纳米的孔尺寸和受限的输运通道，可以在不牺牲离子排斥率的同时，实现超高的水通量，较传统聚合物膜提高了三个数量级。然而，要将其应用于工业中，需要开发高效的方法来制备具有高密度、亚纳米孔分布的大面积二维膜。因此，许多学者在这方面进行了很多工作。

制备纳米多孔膜的合成策略主要分为自上而下和自下而上两种。在自上而下的方法中，采用离子辐照或化学/等离子体刻蚀的方法在材料中引入了亚纳米孔。这些方法的主要缺点有两点，一是难以精确控制亚纳米孔的尺寸分布，二是难以实现大面积生产。相比之下，在自下而上的制造过程中，多孔材料诸如二维聚合物、COF 和石墨炔及其变体等是由小分子构建块组装而成的。这类过程更为灵活，因为通过对分子构建块进行有目标的拓扑设计，可以在二维膜中引入不同的孔形状、大小和功能。对于脱盐膜而言，由于钠离子的尺寸较小，孔尺寸分布应小于 6 \AA ^[91]。然而，在很多已合成的二维多孔膜中，很难获得这种亚纳米孔径。

最近，新加坡国立大学 Loh 教授团队合成了一种含有高规则、均匀的亚纳米孔的二维共轭芳族聚合物（2D-CAP）膜，其孔密度为 $4.827 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ，有效孔面积为 $5.04 \times 9.98 \text{ \AA}^2$ 。这些物理性质有望赋予膜分离溶剂化的一价离子（ Na^+ ）

7.16 Å, Cl⁻: 6.64 Å) 的能力, 同时允许水分子渗透通过, 实现盐/水分离。此外, 在多层膜中, 错位堆叠层 (见图 3-2 (b)) 进一步减小了 1-D 通道的尺寸 ($3.64 \times 8.98 \text{ Å}^2$)。2D-CAP 膜中的共轭芳香族骨架通过 C-C 共价键连接, 这使得 2D-CAP 膜具有高的机械强度和化学稳定性, 使其能在腐蚀性环境中应用, 并且能够承受高静水压力。由于 2D-CAP 膜为二维错位堆叠排列, 在单层, 双层或更厚的膜中存在着通道宽度和长度的差异, 因此这些不同厚度的膜可能具有不同的分子和离子渗透速率。因此, 在本章中, 我们将研究 2D-CAP 膜的流体输运行为, 以评估其作为脱盐膜的适用性。

3.2 模型方法

3.2.1 模型构建

2D-CAP 膜: 根据 Loh 教授以前工作中报道过的 2D-CAP 几何结构, 我们通过 Materials Studio (MS) 软件中的 Visual 模块构建了 2D-CAP 膜, 然后通过 Gaussian 09 软件优化了几何构型, 并且计算了原子电荷, 其中采用 B3LYP 泛函形式, 基组为 6-31G。为了获得最稳定的构型和精确的原子电荷, 我们建立了由几个周期单元组成的模型来实现计算 (图 3-1)。模拟后, 选取图 3-1 中标注的黄色单元作为标准周期单元, 以消除边界效应。在随后的模拟中, 我们使用这个优化后的单胞建立了一个超胞来获得 2D-CAP 膜。对于单层膜, 原始孔尺寸为 $7.44 \times 12.38 \text{ Å}^2$ (XY), 在减去孔周围氢原子的范德华半径 (1.2 Å) 后, 有效孔尺寸为 $5.04 \times 9.98 \text{ Å}^2$ 。对于有着 A-B-A-B 堆垛结构的多层膜, 原始孔径为 $6.04 \times 11.38 \text{ Å}^2$ (XY), 有效孔径为 $3.64 \times 8.98 \text{ Å}^2$ (见图 3-2 (a-b))。

脱盐模型: 如图 3-2 (c) 所示, 用一个含有两腔室的盒子模拟脱盐过程, 其中左侧腔室含有浓度为 1 mol/L 的 NaCl 溶液。初始 NaCl 浓度高于海水 (0.599 mol/L), 以便在有限的系统尺寸和模拟时间内, 增加离子与孔之间的碰撞几率, 获得高精度的数据。右侧淡水腔用来接收渗透水分子和离子。两片刚性的石墨烯板放置在盒子的两端。左边的石墨烯片充当刚性活塞, 在其上沿 Z 轴施加静水压力, 将盐水推过 2D-CAP 层, 施力方法如下: 基于方程 $f = \Delta P \cdot A / n$, 给石墨烯片的每个碳原子施加 f 的作用力, 其中 A, n 分别是石墨烯板的面积和

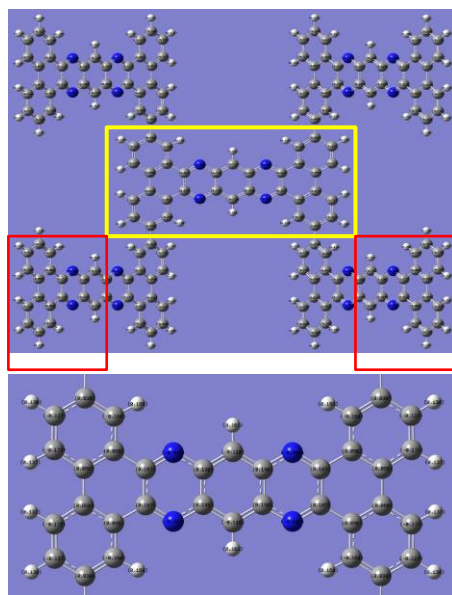


图 3-1 采用五个周期单元组成的结构来实现第一原理计算，选择中心单元作为标准周期单元来构建模型中的 2D-CAP 膜

Fig. 3-1 A structure composed of five periodic cells to implement the first principle calculations, the central cell was selected as the standard periodic cell to build the 2D-CAP membrane in our model

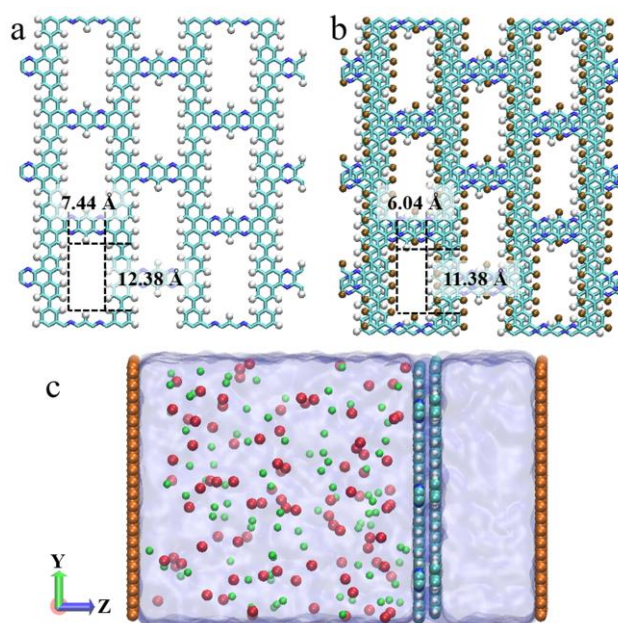


图 3-2 (a) 单层 2D-CAP 膜结构图，(b) 双层 2D-CAP 膜结构图，(c) 初始模型，碳（石墨烯）：橘；水：透明蓝；钠离子：红；氯离子：绿；碳（2D-CAP）：青；氢（第一层）：白；氢（第二层）：赭

Fig. 3-2 (a) Topological scheme of a monolayer 2D-CAP membrane; (b) Topological scheme of a typical bilayer 2D-CAP membrane; (c) Schematic of the box with two compartments along with a bilayer 2D-CAP sheet. Atom color codes: carbon in the two sheets graphene at the box edges, orange; water, transparent blue; Na^+ , red; Cl^- , green; carbon in the 2D-CAP membrane, cyan; H atoms are colored white in the first layer and ocher in the second layer to clearly illustrate the mismatched overlapping layer structure

其上碳原子总数， ΔP 为所需的压力。对于不同的研究系统，左活塞板上施加的压力从 50 到 200MPa 变化，而右侧活塞板上永久施加的压力为 0.1 MPa，以保持 1.0 g/mL 的水密度。在本研究中，系统 XYZ 尺寸为 $47.6 \times 52.23 \times 160 \text{ \AA}^3$ ，我们测试了四种不同层数的 2D-CAP 膜（单层膜、双层膜、三层膜和四层膜）在四种不同压力（50、100、150、200 MPa）下的盐/水分离行为。2D-CAP 膜在整个模拟过程中保持固定。

表 3-1 各原子的 L-J 和电荷参数

Table. 3-1 The charges and Lennard-Jones parameters

Elements	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
C _{2D-CAP}	0.0700	3.5500	From Calculation
H _{2D-CAP}	0.0300	2.4200	From Calculation
N _{2D-CAP}	0.1700	3.2500	From Calculation
H _w	0.0000	0.0000	0.4238
O _w	0.1554	3.1656	-0.8476
Na ⁺	0.3526	2.1600	1.0
Cl ⁻	0.0128	4.8305	-1.0

3.2.2 模拟细节

水分子采用扩展的单点电荷模型（extended simple point charge model, SPC/E），并且采用 SHAKE 算法来维持水分子的刚性同时提高模拟效率。对于非键相互作用，我们采用混合规则来计算得到不同类原子之间的 Lennard-Jones 参数。L-J 势能函数采用 12-6 形式，其中截断半径为 12 Å。具体的电荷和 L-J 参数见表 3-1。采用 particle – particle particle – mesh (PPPM)算法来计算长范围静电相互作用^[92]。盒子三个方向都采用周期性边界条件。

所有动力学过程均使用 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 软件包进行模拟^[93]。对于每个模拟，首先进行能量最小化，然后采用恒压恒温系综(constant pressure and temperature ensemble, NPT) 进行 1 ns 模拟，以使系统在 1 atm 和 298 k 下平衡。温度和压力分别由 Nosé-Hoover 热浴和压浴方法进行调节。接下来，在不同的压力下进行了 6 ns 的 NVT (canonical

ensemble) 模拟, 时间步长为 1 fs, 同时检测通过 2D-CAP 膜的水分子和离子数量, 其中前 1 ns 用于稳定水流, 后 5 ns 用于数据分析。模拟中采用明显高于工业脱盐中实用的压力 (仅几兆帕) 来提高模拟效率。但是由于存在以下观察到的趋势, 因此从模拟中获得的水流和离子排斥率数据仍然可以对应到实际的操作压力中: i) 水流与施加的压力呈线性关系 (图 3-3 (c)), 这意味着该模型在较高压力下得到的规律可以扩展到低压情况下; ii) 通过降低静水压力可以观察到更高的离子排斥, 因此, 可以预测高静水压力下观察到的离子排斥率在低压下依然可靠。为了获得更高的精度, 原子的轨迹每皮秒输出一次。模拟轨迹采用 VMD (Visual Molecular Dynamics) 可视化软件进行微观过程观察。

3.3 结果与讨论

3.3.1 水流量和排盐率

(1) 水流量

图 3-3 (a) 显示了在 100MPa 的静水压力下, 流过不同层数的 2D-CAP 膜的水分子数目随时间的变化关系。从图中可以看出, 2D-CAP 膜允许水分子超快通过, 具有超高的水流量, 其性能与其他商用反渗透膜和最新技术膜的详细比较见图 3-4。通过的水分子数随模拟时间呈线性增加, 由此可见通过 2D-CAP 膜的水流是稳定的, 该模拟体系已经处于稳定模拟状态, 数据可信。此外, 我们观察到, 随着层数的增加, 水流量单调地减少 (图 3-3 (b)), 该结果与以前的工作所得结论一致, 即膜厚度和水渗透率之间存在反比关系。图 3-3 (c) 为不同压力下, 流过不同层数的膜的水流量, 从图中我们可以看出在同一厚度膜中, 水流量与压力保持线性关系, 表明膜在实际脱盐操作压力中 (仅几兆帕) 的水流量可以被有效的评估。

(2) 排盐率

除高水通量外, 离子排斥能力是评价海水淡化膜性能的另一个重要指标。图 3-3 (d) 显示了不同压力下, 不同层数 2D-CAP 膜的排盐率。盐离子的截留率通过以下公式计算得到:

$$R(\%) = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100 \quad (3-1)$$

式 (3-1) 中, C_p 为模拟过程中通过的盐离子数比通过的水分子数目, C_f 为左侧腔室初始盐浓度。

从图 3-3 (d) 中可以得出, 四种膜的离子排斥能力随压力的增加而减小, 随膜厚的增加而增大。在高压下 (200MPa), 只有四层膜达到了 100% 的离子排斥。当压力降低到 50 兆帕时, 除了单层膜外, 双层膜、三层膜和四层膜都表现出 100% 的离子排斥。因此, 可以预计这三种膜的这种性能 (50MPa 时 100% 的离子排斥) 可以扩展到更低的压力 (几兆帕), 表明这些膜可以潜在地使用在海水淡化中。此外, 我们注意到对于单层而言, 当压力从 200 到 50 兆帕降低时, 离子排斥从约 50% 逐渐提高到约 70%。随后我们进一步的模拟结果表明, 当压力降到约 5MPa 时 (这是实际脱盐操作中的使用压力), 单层膜的离子排斥率仍然没有达到饮用水所需的 95% 的标准。

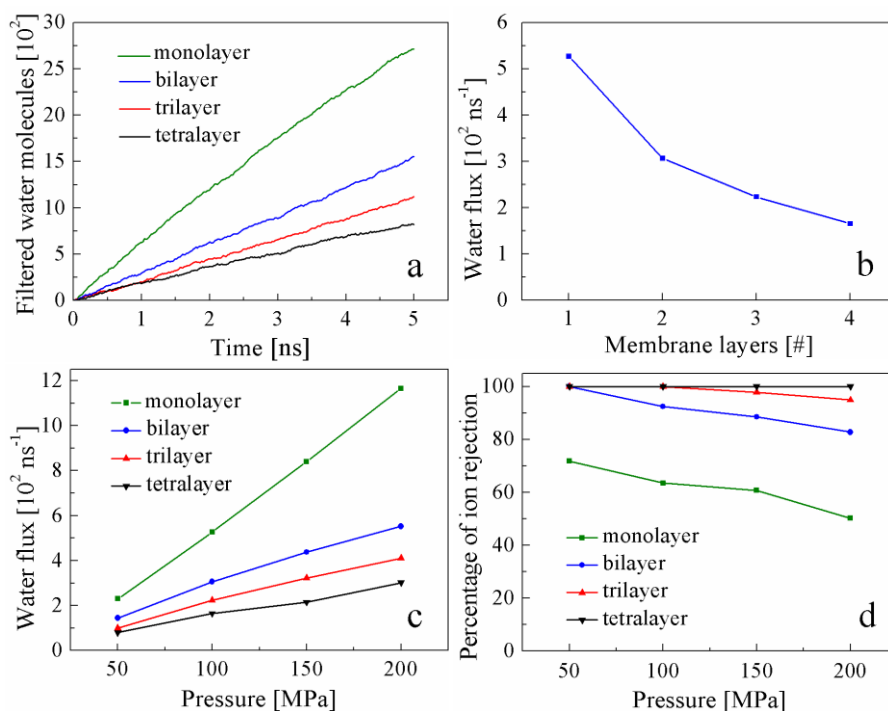


图 3-3 水渗透性和排盐率: (a) 在 100MPa 下, 过滤通过四种膜的水分子数目随模拟时间的变化图, (b) 压力为 100MPa 时, 水流量随膜层数的变化关系图, (c) 在四种膜中, 水流量随压力变化关系图, (d) 在四种膜中, 排盐率随压力的变化关系图

Fig. 3-3 Water permeation and salt rejection. (a) Number of water molecules filtered through the four 2D-CAP membranes over the simulation time at 100 MPa pressure; (b) the water flux as a function of the number of layers in the membrane (pressure=100 MPa); (c) water flux as a function of applied pressure in the four membranes; (d) percentage of ion rejection as a function of applied pressure for the four membranes

结合水流量和排盐率，对这四种膜进行综合评估，双层膜是海水淡化的最佳膜，通过拟合图 3-3 (c) 中的双层膜的压力-水流量曲线，获得曲线斜率，我们评估出其渗透率约为 $1172 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ，同时具有 100% 的排盐效果。

3.3.2 2D-CAP 膜的优势

利用 Aluru 等人论文中的数据^[17]，我们将模拟结果与现有商用薄膜、理论上报道的单层纳米多孔石墨烯和 MoS_2 薄膜的性能进行了比较。如图 3-4 所示，与理论孔密度为 $6.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 的 MoS_2 膜（水通量比相同孔密度的纳米孔石墨烯提高了 70%）相比，双层 2D-CAP 膜的水通量提高了三倍；此外，对于双层 2D-CAP 膜，可以获得 100% 的排斥率。这一优异的结果表明 2D-CAP 膜能够作为高效海水淡化膜，这为新一代脱盐膜的开发提供了可靠的候选者。

由于其独特的层间结构，与氧化石墨烯（GO）相比，2D-CAP 膜还具有抗溶胀的优点。在实际应用中，多层 GO 分离膜应用的最大阻碍在于水分子渗透进入到亲水性层间而导致层间溶胀，从而失去过滤能力。在双层 2D-CAP 膜的情况下，过滤不依赖于亲水的氧化官能团，而是基于通道的扩散，其堆叠层之间的强范德华相互作用能够阻碍膨胀。此外，从图 3-2 (b) 可以看出，A-B-A-B 堆叠模式增强了边缘氢原子和相邻层氮原子之间的静电引力。这些效应加上强大的层间 VDW 力提供了强大的层间凝聚力，并防止膜在有水的情况下膨胀。我们对 GO（膨胀）和 2D-CAP（无膨胀）的模拟结果证实了这一点，如图 3-5 所示。

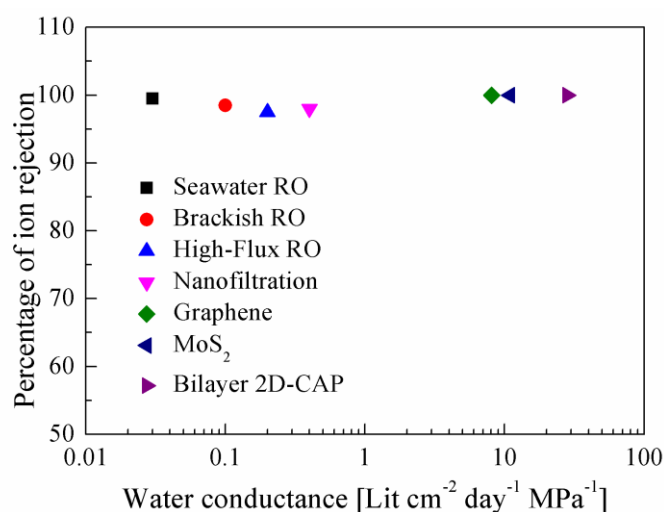


图 3-4 不同膜的离子排斥率和水渗透性，其它膜的数据来源于 Aluru 等人的报道^[17]

Fig. 3-4 Performance of various membranes in terms of their ion rejection and water permeation rate. The data for other membranes is taken from Aluru et al^[17]

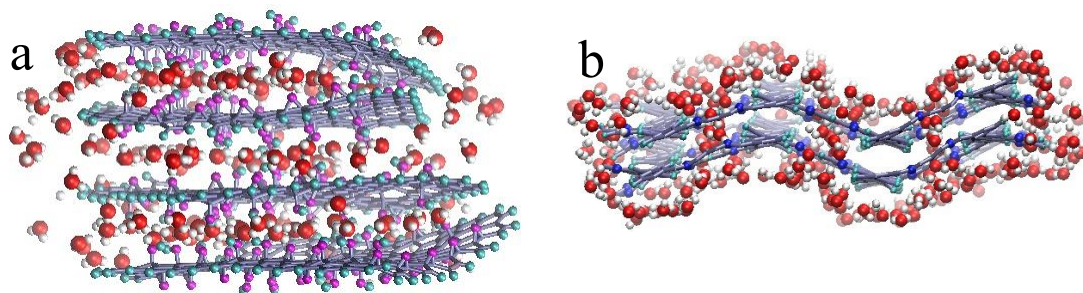


图 3-5 在水溶液中溶胀的 GO 膜 (a) 和双层 2D-CAP 膜 (b) 的构象, 颜色代码: 氧 (水): 红; 氢 (水): 白; 氧 (GO): 品红; 氢 (GO 和 2D-CAP): 青; 碳: 冰蓝; 氮: 蓝
 Fig. 3-5 Schematic showing the swelling of multilayer GO membrane (a) and bilayer 2D-CAP membrane (b) in water solution. Color codes: O_{wat} : red, H_{wat} : white, $O_{Hydroxyl}$ and O_{Epoxy} : magenta, $H_{Hydroxyl}$ and H_{edge} : cyan, C: iceblue, N: blue

3.3.3 孔道的几何结构和物理化学性质

(1) 水传输形态

与碳纳米管、石墨烯和 MoS_2 中的圆形通道不同, 2D-CAP 膜中的矩形孔产生不同的流型。以单层 2D-CAP 为例, 孔内的水密度图如图 3-6 (a) 所示, 其他三种膜的密度图如图 3-7 所示。从图 3-6 (a) 中可以看出, 水流主要沿着两个位置中心流过膜孔道, 其形态类似花生状。由于多层的错位, 已经明显地弱化了这种流态结构, 但在孔两端位置处依然可以看到存在水分子的传输中心。

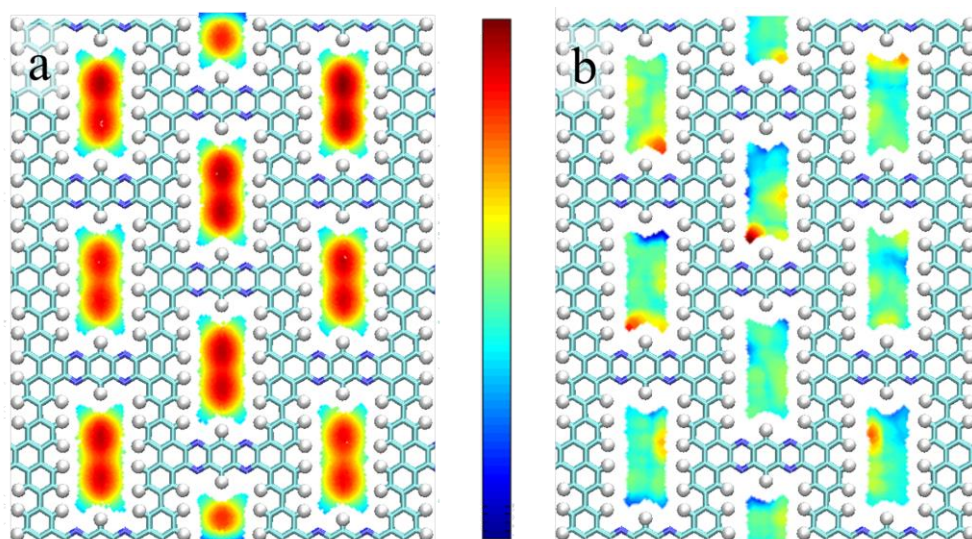


图 3-6 在 100MPa 下, 单层 2D-CAP 膜孔内水密度 (a) 和沿 Z 方向速度 (b) 分布图, 图中红色和蓝色分别表示高值和低值

Fig. 3-6 The maps of water density (a) and velocity distribution along the Z axis (b) inside a nanopore in a monolayer membrane at the hydrostatic pressure of 100 MPa. The high and low values are shown in red and blue, respectively

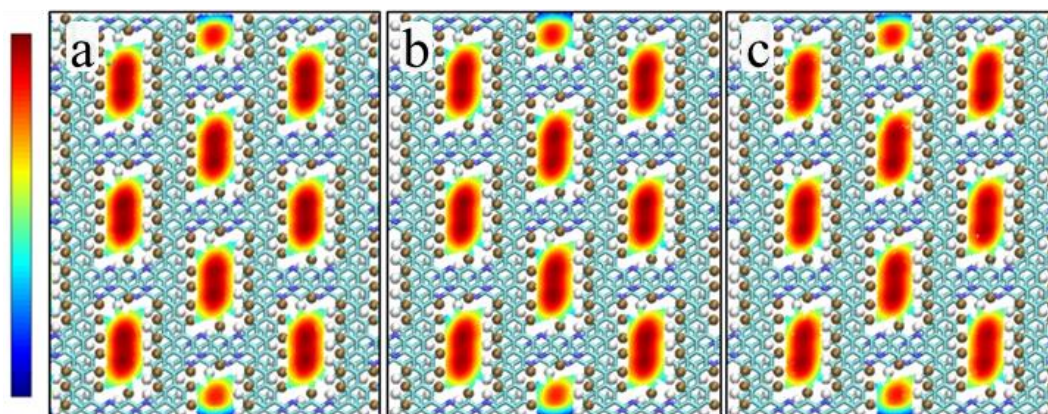


图 3-7 三种 2D-CAP 膜中水密度分布图：(a) 双层，(b) 三层，(c) 四层，图中红色和蓝色分别表示高值和低

Fig. 3-7 The maps of water density in three membranes: (a) bilayer, (b) trilayer, (c) tetralayer. The high and low values are shown in red and blue, respectively

图 3-6 (b) 中给出了水分子通过孔隙的速度分布图。与密度分布不同，速度分布在空间上是均匀的。我们对通过四种膜的水流量分析如下：i) 水流量 (Q) 与孔内的水密度 (ρ)、通过孔的水分子速度 (V) 和孔的孔径 (A) 成正比，即 $Q=\rho \cdot V \cdot A$ 。ii) 如图 3-6 (a) 和图 3-7 所示，四种膜的孔内水流形态图，由于多层中的 A-B-A-B 堆叠模式，相邻的薄片重叠，从而降低了通道的有效孔径，导致单层膜的孔径比多层膜大，从而产生更高的水流量。iii) 与碳纳米管的光滑表面不同，由不重叠的层错造成的粗糙内表面对水流存在着摩擦力。随着膜内层数的增加，摩擦力相应增加，速度减小。因此，在压力为 100MPa 时水分子通过单层、双层、三层和四层膜孔的平均速度分别为 2.25、1.637、1.249 和 0.866 m/s。

此外，与碳纳米管的静电“光滑”表面不同^[94]，2D-CAP 膜中孔在边缘是由部分带电的氢和氮原子组成。氮原子在芳香环中，而氢原子与芳香环相连。由于这种空间排列，氮原子对通过流体的影响会被环外的氢原子所屏蔽，这一点被孔的阴离子选择性证实，因此 2D-CAP 孔的性能是由边缘氢原子决定的。部分带电的氢原子与通过的水分子之间的静电作用对水的渗透有两个影响。一是静电作用增强了水分子在孔隙中的渗透速率，即部分带电的边缘氢原子增强了水分子因静电作用进入孔隙的概率，从而促进了水的输送。但值得注意的是，提高的渗透速率主要是由通道盐水侧附近最左边的薄片（入口）造成的。另一种是通过的水分子和部分带电的边缘氢原子之间的静电粘附降低了水的流动速度。因此，这两种竞争效应决定了水流量。

在所有通道（单层、双层、三层和四层）中，厚度对增强水流量效果的影响可以忽略不计，因为它主要来自最左边的薄片，而减少水流量的效应则由通道长度（层数）决定。在单层的情况下，单层将对通过的水分子施加较小的静电粘附阻力，产生较高的水流量。随着层数的增加，每一层都会对通过的水分子施加粘附阻力，从而出现下降的水流量。

（2）盐离子形态

通过比较离子的尺寸（ Na^+ : 1.90 Å（裸离子），7.16 Å（水合后）； Cl^- : 3.62 Å（裸离子），6.64 Å（水合后））和有效孔径（ $5.04 \times 9.98 \text{ Å}^2$ （单层）， $3.64 \times 8.98 \text{ Å}^2$ （多层））可以得出，盐/水分离过程中，尺寸排斥效应占主导。对于单层膜，裸离子小于有效孔的直径，因此，未溶解的离子可以通过孔。然而，盐离子在溶液中都是以水合状态存在的，因此，除非施加足够大的静水压力使水化壳层能够迅速剥离，否则较大尺寸的水化壳层的存在会降低其过孔能力。我们注意到，在单层膜中，水合离子（7.16 Å（ Na^+ ）、6.64 Å（ Cl^- ）和有效孔径（5.04 Å）之间的尺寸差别很小，因此，水合钠离子和水合氯离子只需要脱去一小部分水合分子便可渗透到孔隙中，离子较容易通过，离子排斥率低。相反，对于双层膜、三层膜和四层膜，由于错位的层状分布，通道收缩后的宽度仅为 3.64 Å，水合离子需要在渗透前去除大部分水合分子，离子较难通过，从而导致比单层膜更高的排盐率。

3.3.4 盐/水分离的物理本质

为了探测控制水分子及盐离子传输行为的物理力，我们计算了水和离子沿 Z 轴的平均力势（potential of mean force, PMF），如图 3-8 所示。盐离子的 PMF 采用广泛使用的伞形采样法（umbrella sampling method, USM）计算得到^[95]，具体设置如下：沿通道中心的反应坐标分别被划分为 14 个（单层）、17 个（双层）、20 个（三层）、23 个（四层）宽度为 1 Å 的窗口。每个点附近的限制势以谐波约束的形式引入，其中力常数 $k = 1 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{Å}^2)$ ，每个窗口模拟 10 ns。最后，采用加权直方图分析法（weighted histogram analysis method, WHAM）计算获得 PMF。水分子的 PMF 利用平衡模拟中的平均密度计算得到^[96]，方程表达如下： $\text{PMF}(z) = -kT \ln(\rho(z)/\rho_0)$ ，其中， $\rho(z)$ 、 ρ_0 分别是 z 位置和体相的水密度，k 为波尔

兹曼常数, T 为模拟温度。利用计算得到的能量势垒来评价通道对离子和水分子的阻塞能力。

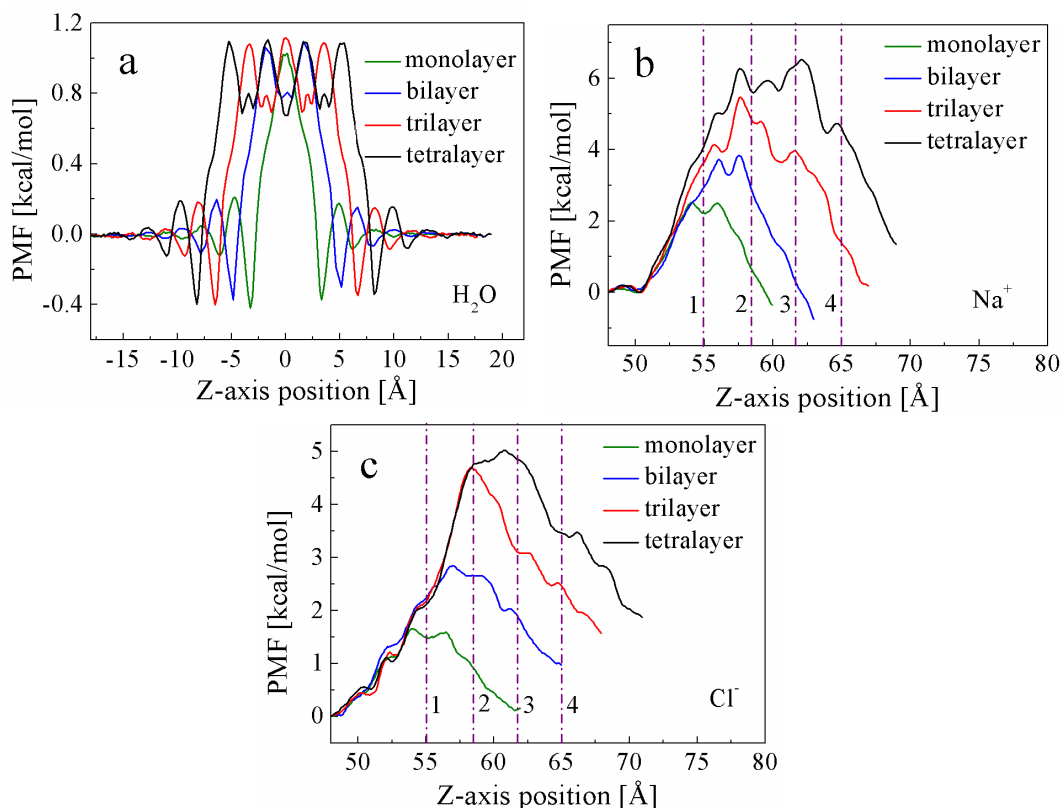


图 3-8 水分子和盐离子通过 2D-CAP 膜的平均力势: (a) 水分子; (b) 钠离子; (c) 氯离子。在图 (b) 和 (c) 中, 标有数字 1、2、3 和 4 的虚线表示 2D-CAP 膜的位置, 单层膜对应线 1; 双层膜对应线 1 和 2; 三层膜对应线 1、2 和 3; 四层膜对应线 1、2、3 和 4

Fig. 3-8 The potential of mean force profiles for water and ions passing through 2D-CAP membranes: (a) water; (b) Na^+ ; (c) Cl^- . The dashed lines signed with number of 1, 2, 3 and 4 in B-C denote the positions of the sheets. Monolayer corresponds to line 1; bilayer corresponds to lines 1 and 2; trilayer corresponds to lines 1, 2 and 3; tetralayer corresponds to lines 1, 2, 3 and 4

(1) 水渗透机理

我们注意到, 当水分子通过不同厚度的 2D-CAP 膜时, 都存在非常低的能量势垒, 范围大约为 1.0-1.1 kcal/mol, 对于单层膜, 水分子通过时只需克服一次能垒, 但是在通过多层膜时, 每一层都存在一个能垒峰值, 因此, 必须克服多个能垒, 从而导致较厚的膜中的水流量减少。进一步分析发现, 与多层膜相比, 单层膜中的能量势垒略有降低 (见图 3-8 (a)), 这种趋势类似于纳米管中的孔与单层石墨烯中的孔之间的能量差别。先前的研究表明, 石墨烯孔比直径相当的碳纳米管中的孔具有更低的能量阻挡, 从而使石墨烯的水通量更高。在我们的研究中,

叠加的多层膜可以近似于短碳纳米管，因此对于水的通过具有比单分子膜更高的能量势垒。

众所周知，水在纳米孔中的传输行为是由氢键（hydrogen bonds, H-bond）的形成和破坏决定的，在我们的体系中，H 键可以通过水-水的相互作用形成。此外，带电边缘的氢原子也能与邻近的水分子相互作用，形成氢键。这里，我们采用氢键的判别标准（氧原子间距离小于 3.5 Å，同时氢键角度小于 30°），统计了沿通道方向跨膜过程中每个水分子的平均氢键个数的变化。以单层膜为例，如图 3-9（a）所示，H 键的数目与水的密度有关，即水密度越大，H 键的形成越多。值得注意的是，在每一层的两侧有两个 H 键峰，这是由于存在于 2D-CAP 膜上的边缘氢原子的贡献。当水分子通过薄膜时，氢键的分布表明存在一个动态的键形成和破坏过程，这将带来过孔阻力，减缓水流速。左右两侧水盒中平均 H 键数的差异可归因于盐盒（左）中存在大量的盐离子，干扰了水分子之间的 H 键网络，导致 H 键数下降。

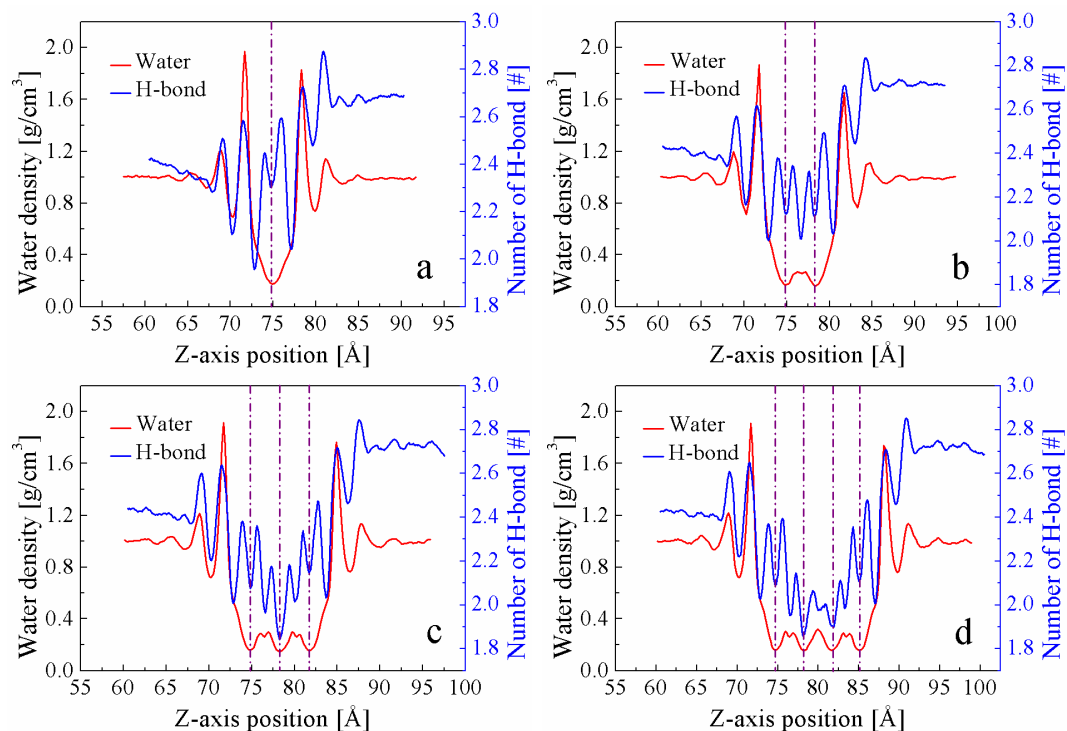


图 3-9 在四种膜中，沿 Z 轴方向通过孔的水密度分布和平均 H 键数目：a-单层；b-双层；c-三层；d-四层，虚线表示 2D-CAP 膜的位置

Fig. 3-9 The water density distribution and H-bond number profiles along the Z-axis across the nanopore in the four types of membranes: a-monolayer; b-bilayer; c-trilayer; d-tetralayer. The dashed lines denote the positions of the membrane layers

(2) 排盐机理

如图 3-8 (b) 和 (c) 所示, 离子 (Na^+ 和 Cl^-) 的 PMF 曲线表明离子跨膜能垒随膜厚的增加而增加, 这与图 2-3 (d) 中排盐率随着层数的增加而提高一致。此外, 我们将进一步分析盐/水分离行为: i) Na^+ 和 Cl^- 跨膜时, 都展现出比水分子更高的能量势垒, 这是 2D-CAP 膜具有很好的脱盐能力的根本原因。ii) Na^+ 比 Cl^- 具有更高的势垒。这种离子选择性行为源于离子与带正电的环氢原子之间的静电相互作用。即沿孔边缘带电荷或部分带电荷的官能团可以降低反电荷离子的能量势垒, 增加带相同电荷离子的势垒。因此, 静电斥力抑制了钠离子的通过, 同时促进了由静电引力驱动的氯离子的进入。

对于随着膜厚的增加, 排盐能力提高的原因, 我们解释如下: 与单层膜相比, 多层膜中的孔通道需要离子高度脱水以实现渗透, 从而产生了更高的能量势垒。此外, 渗透离子与带电荷的边缘原子之间的强静电相互作用会产生额外的摩擦并阻碍流动。由于与带电边缘原子的静电相互作用可以部分补偿离子水化壳的损失, 当离子通过一维通道时, 它与不同堆垛层上的边缘原子发生变化的壳层破裂和壳层形成, 从而产生摩擦并阻碍流动。最后, 水化离子必须改变其水合壳层形态, 使其通过由错位堆叠形成的扭曲通道, 这进一步增加了离子通过的能量势垒。

总的来说, 当离子在静水压力下进入多层纳米孔时, 其初始动能将通过一系列步骤损失, 包括脱水、交替破坏和重建水化壳层以及重新排列水化壳层。所有这些过程都会产生摩擦力来阻止流动, 而一个较长的通道将有更大的概率导致离子减速或被截留。在较低的静水压力下, 离子具有较低的动能并更容易被捕获, 从而产生较低的离子传导和较高的离子排斥率。在高静水压下, 离子具有较高的动能来克服摩擦, 从而导致高离子传导和低离子排斥率。

3.4 本章小结

本章我们首先采用第一性原理计算优化了 2D-CAP 膜构型, 并且获得了原子电荷, 然后利用分子动力学模拟方法研究了 2D-CAP 膜的盐/水分离性能, 通过非平衡分子动力学模拟, 我们发现 2D-CAP 可以作为海水淡化分离膜, 并且展现出超高的水渗透性和优越的排盐性能。此外, 我们研究了膜层数对水流量和排盐率的影响, 发现在允许超高水渗透 ($1172 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) 和 100%排盐的情况下,

双层膜最适合应用于脱盐工艺。这是由于双层 2D-CAP 膜具有较短的水分子渗透通道，膜对 H 键断裂和形成的动态破坏次数较少，允许水分子连续高速地通过，同时，膜错位堆垛形成的曲折通道的存在，水合离子需要脱去壳层中大部分水分子才能渗透进入，而静水压力很难提供满足脱水所需的能量，因此通道对水合离子存在渗透截流。此外，在 2D-CAP 中，通道边缘存在带电氢原子也会产生静电作用和补水合作用来滞留离子传输，从而使 2D-CAP 膜展现出杰出的排盐率。本章研究工作为原子结构和 2D-CAP 膜中官能团对如何改善其脱盐性能提供了详细的解释。此外，我们的结果也有望为设计纳米级超滤材料提供指导。

第四章 2D-CAP 膜 CO₂ 分离性能的分子模拟研究

4.1 引言

大量碳基化石燃料的燃烧导致了二氧化碳的过量排放,造成了严重的环境问题,如温室效应^[97]。同时,天然气中残留的二氧化碳会降低热值,而且在输运过程中还会引起管道腐蚀^[98]。因此,从烟道气和天然气中脱除二氧化碳对环境保护及经济收益都非常重要。

研究表明,膜分离技术是一种节能和环保的分离方法,目前已广泛使用在气体分离领域,用于高效分离各种气体组分。在过去的几十年中,传统的气体分离膜,如聚合物膜,已被用于从烟道气(CO₂/N₂)和天然气(CO₂/CH₄)中去除二氧化碳^[99]。然而,由于这些分离膜的厚度通常为数十纳米到几微米,这严重增加了二氧化碳渗透时间,从而使得分离效率受到限制。近年来,二维多孔材料,如纳米多孔石墨烯,由于拥有单原子层厚度和亚纳米孔径分布,已被应用于CO₂分离和捕获研究中,已有的结果表明二维多孔分离膜能够极大地缩短CO₂渗透扩散路径,从而加快CO₂通过时间,提高CO₂透过效率,但要实现理想的二氧化碳/氮气和二氧化碳/甲烷分离比,需要合适的孔径分布,以限制N₂和CH₄的渗透通过。因此,当前的研究中,研究人员致力于寻找并合成一种具有高密度且分布着均匀亚纳米孔的二维膜,以期该膜具有与目标气体分子的动力学直径相当的孔径分布,从而实现理想的气体分离比。为了实现这一目标,一些研究策略已经被制定。一种自上而下的制备孔方法已被实施,即通过电子束轰击、离子束轰击和化学/等离子体蚀刻来获得这些纳米孔,然而,大规模生产高密度、均匀的孔仍然是一个巨大的技术挑战。而通过自下而上的方法合成具有天然孔分布的二维膜已受到研究人员的青睐,目前已合成的二维(two dimensional, 2D)聚合物和共价有机骨架(Covalent Organic Frameworks, COFs)材料,由于具有可调的孔结构、均匀的孔分布和原子级厚度,是一种很有前途的气体分离膜。然而,当前所报道的大部分二维聚合物和COFs的最小孔径超过了15 Å,这与常见气体分子(H₂、CO₂、N₂和CH₄)的动力学直径不匹配,其范围主要分布于2.5到4.0 Å。

最近, Loh 教授团队成功合成的 2D-CAP 膜具有高密度、尺寸均匀的亚纳米孔, 其孔密度高达 $4.827 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 这为气体的快速渗透提供了可能。此外, 如上一章节所介绍, 单层 2D-CAP 膜面内有效孔径为 $5.04 \times 9.98 \text{ \AA}^2$, 而多层膜中有效孔径为 $3.64 \times 8.98 \text{ \AA}^2$, 这些孔径比二氧化碳气体分子的动力学直径稍大 (3.3 \AA), 这意味着 2D-CAP 膜可能在 CO_2 捕获中有潜在的应用。

本章利用 LAMMPS 软件, 采用分子动力学模拟方法, 对 2D-CAP 膜的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离性能进行探究。此外, 为了更加高效的分离, 我们设计了一种 2D-CAP 支撑离子液体 (ionic liquid, IL) 膜, 并对其分离机制进行研究, 同时分析了可能影响分离的两个因素 (2D-CAP 膜层数和 IL 厚度), 从而探索设计出高效分离 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 的 2D-CAP 膜。

4.2 模型方法

4.2.1 模型构建

2D-CAP 膜: 采用上一章计算优化后的 2D-CAP 膜构型, 裁剪获得 $47.6 \text{ \AA} \times 52.23 \text{ \AA}$ 大小的不同层数的膜 (一层, 两层, 四层和六层), 分配由第一性原理计算所得到的电荷, 然后将其用于构建不同的气体分离模拟研究盒子。

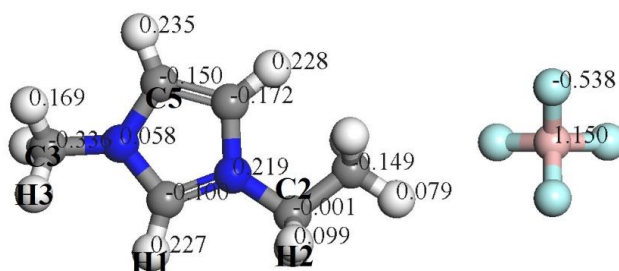


图 4-1 [Emim][BF₄]的电荷分布, 分子构型以球-棍模型显示

Fig. 4-1 Partial atomic charges on the [emim] and BF₄ ions. Atoms are labelled for the bonded-term parameters

IL 薄膜: 我们采用商业中常用的一种离子液体——1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, [Emim][BF₄]) 作为涂敷膜去遮盖 2D-CAP 膜。其构型及电荷见图 4-1。对于不同厚度 IL 涂敷膜的构建, 我们首先根据 [Emim][BF₄] 的体相密度, 计算了包含在盒子大小为 $47.6 \text{ \AA} \times 52.23 \text{ \AA} \times 4 \text{ \AA}$, $47.6 \text{ \AA} \times 52.23 \text{ \AA} \times 8 \text{ \AA}$ 和 $47.6 \text{ \AA} \times 52.23 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$ 中的 IL 数量, 然后将 39

对、78 对和 156 对 IL 分别放入这三个盒子中。之后，我们将这些分子复制到 2D-CAP 膜表面，进行进一步的退火处理（首先将涂层 IL 在 1ns 的时间内加热到 500K，再保持 1ns，然后在 1ns 内逐渐降温到 298K），从而获得平衡构象。最后再进行气体分离模拟。

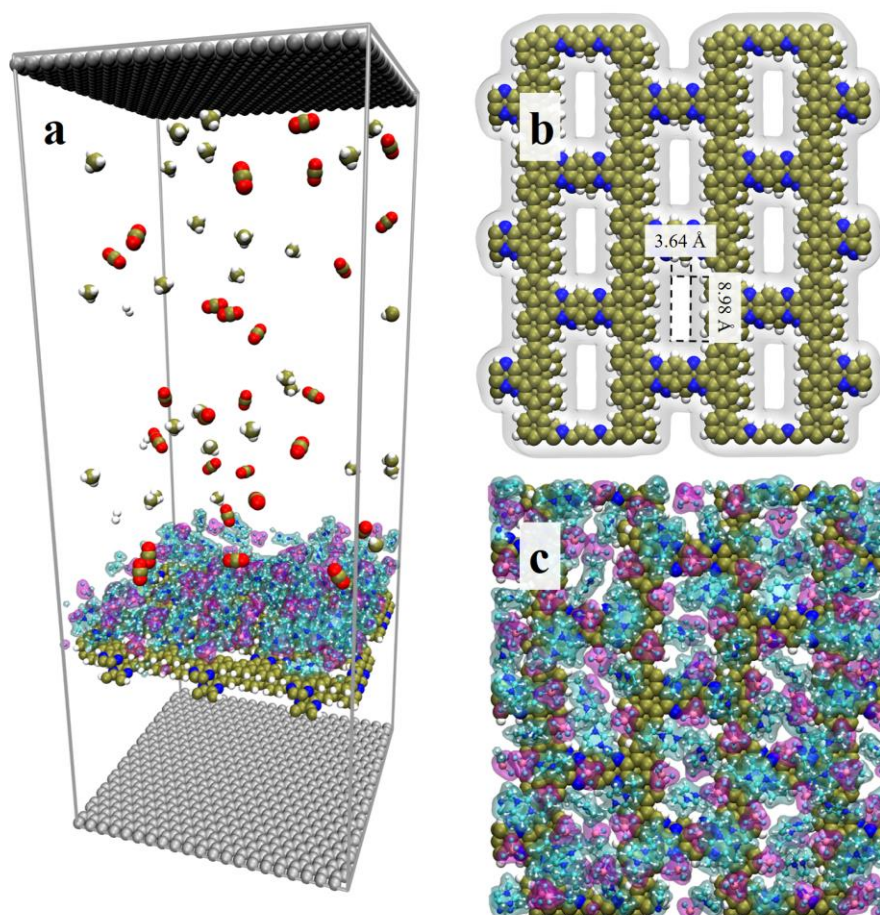


图 4-2 (a) 复合膜气体分离研究的双腔室系统，(b) 显示有电子密度轮廓的双层 2D-CAP 膜的拓扑结构，(c) 涂敷 8 Å 厚度 [Emim][BF₄] 的双层 2D-CAP 膜俯视图，原子色标：气体分子和 2D-CAP 膜采用球形模型显示，白色、蓝色、棕褐色和红色的小球分别表示氢、氮、碳和氧原子，[Emim][BF₄] 采用球-棍模型显示，阳离子边缘采用青色标记，阴离子边缘采用品红色标记

Fig. 4-2 A bichamber system for gas separation through the composite membrane; (b) Topological scheme of a bilayer 2D-CAP membrane with an electronic density contour. (c) Top view of the bilayer 2D-CAP membrane coated [emim][BF₄] with thickness of 8 Å. Color codes: the gas and 2D-CAP membrane were presented by ball. White, blue, tan, red balls denote hydrogen, nitrogen, carbon, and oxygen, respectively. The [emim][BF₄] was displayed as stick and ball model. Cations are highlighted with cyan edge and anions with magenta

气体分离模型：图 4-2 (a) 展示了用于研究 2D-CAP 支撑 IL 膜（2D-CAP supported IL membrane, 2D-CAP SILM）气体分离的模型。2D-CAP 膜作为一个刚

性骨架固定在盒子内，X 和 Y 方向的尺寸分别为 47.6 Å 和 52.23 Å。将不同厚度的 IL 膜涂敷在 2D-CAP 膜上，之后进行退火处理以获得平衡结构。然后将 50 个二氧化碳分子和 50 个氮气（或甲烷）分子置于上腔室。调整气室长度，使气压保持在 10 atm，具体计算方法如下：根据理想气体状态方程 $PV = nRT$ ，其中 V 为气体体积，P 为压强，n 为气体分子物质的量，R 为气体常数，T 为绝对温度，我们容易获得 100 个气体分子在 10 atm 和 298K 时，其存在的体积大小。而模拟盒子另一侧放置一个 100 Å 的真空腔室，以容纳渗透通过的气体。最终，模拟盒子大小为 47.6 Å × 52.23 Å × 300 Å。在三个方向都采用周期性边界条件。为了防止气体在原料室和渗透室之间扩散，我们在最上方和最下方放置了两块刚性的石墨烯板。在整个模拟过程中，刚性石墨烯板固定不动。

4.2.2 模拟细节

所有分子动力学模拟均使用 LAMMPS 软件包进行。在模拟过程中，[Emim][BF₄]和 2D-CAP 膜的键参数、角参数、二面角参数和非正常二面角参数采用非极化全原子 OPLS-AA 力场形式。2D-CAP 膜的电荷采用我们上一章计算所得。对于二氧化碳和氮气分子，模拟中采用了三位点模型（three-site models）。甲烷分子采用全原子模型。气体分子与复合膜之间的范德华相互作用采用 12-6 Lennard-Jones 势描述，其参数见表 4-1、表 4-2 和表 4-3。利用洛伦兹-贝特洛混合规则（Lorentz-Berthelot mixing rules）获得不同类型原子之间的 L-J 参数。范德华相互作用的截断距离为 12 Å。采用 PPPM 算法计算长程静电相互作用。本章研究报道的所有数据都是 6 次独立模拟的平均值。所有的模拟都在 NVT 系综下进行，采用 Nose-Hoover 热浴方法进行控温。时间步长为 1 fs，每 1 ps 采集一次数据，每个模型的总模拟时间为 30 ns。

表 4-1 模拟中离子液体采用的 L-J 参数
Table. 4-1 L-J parameters of IL employed in this work

Element	N	C5	C3	C2	H1	H2	H3	B	F
ϵ (kcal/mol)	0.170	0.086	0.011	0.011	0.015	0.0157	0.0157	0.095	0.061
σ (Å)	3.250	3.400	3.400	3.400	2.450	2.650	2.500	3.581	3.118

表 4-2 模拟中 2D-CAP 膜采用的 L-J 参数

Table. 4-2 L-J parameters for 2D-CAP

	C	N	H
ε (kcal/mol)	0.0700	0.1700	0.0300
σ (Å)	3.550	3.250	2.420

表 4-3 模拟中气体分子的电荷和 L-J 参数

Table. 4-3 Partial atomic charges and Lennard-Jones parameters for gas molecules

	CO ₂		N ₂	CH ₄		
	C	O	N	Center of Mass	C	H
ε (kcal/mol)	0.0559	0.160	0.0728	0	0.0664	0.0300
σ (Å)	2.757	2.565	3.318	0	3.500	2.500
$q / e $	0.6512	-0.3256	-0.4084	0.8096	-0.2400	0.0600

4.3 结果与讨论

4.3.1 裸露 2D-CAP 膜的 CO₂ 分离性能研究

对于单层 2D-CAP 膜，孔径为 $7.44 \text{ \AA} \times 12.38 \text{ \AA}$ 。而对于多层 2D-CAP 膜，由于存在 A-B-A-B 堆垛模式，使孔径收缩至 $6.04 \text{ \AA} \times 11.38 \text{ \AA}$ 。气体传输时的有效孔径等于固有尺寸减去孔隙边缘处氢的 vdW 半径 (1.2 \AA)。因此，单层 2D-CAP 膜的有效通过孔径为 $5.04 \times 9.98 \text{ \AA}^2$ (图 4-3)，多层为 $3.64 \times 8.98 \text{ \AA}^2$ (图 4-2(b))。CO₂、N₂ 和 CH₄ 的动力学直径分别为 3.30 、 3.64 和 3.80 \AA 。通过对气体分子的动力学直径和孔径的比较，我们认为多层 2D-CAP 膜更有可能实现 CO₂ 分离，即允许 CO₂ 分子的快速通过，同时阻碍 N₂ 分子和 CH₄ 分子渗透。因此，我们首先模拟了混合气体 (CO₂ 与 N₂ 混合气和 CO₂ 与 CH₄ 混合气) 通过双层 2D-CAP 膜的渗透情况，结果如图 4-4 (a) 所示。可以看出，双层 2D-CAP 膜都允许三种气体高速渗透通过，采用线性回归拟合算法估算的三种气体的渗透率都高达 10^6 GPU (气体渗透单位； $1 \text{ GPU} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)，在气体快速传输并达到平衡过程中 (大约在 0.3 ns 内完成)，没有展现出某单一组分的优先通过，

因此，双层 2D-CAP 膜对这三种气体分子没有任何选择性。为了进一步证实我们的结论，我们将模拟的时间步长减小为 0.5 fs，并每隔 0.5 ps 输出一次轨迹数据，最终我们统计结果如图 4-5 所示，CO₂ 分子和 N₂ 分子几乎无差别的渗透通过，CH₄ 相对较慢通过，但是差别极小，无法带来分离选择性。虽然 N₂ 和 CH₄ 的动力学直径都稍大于有效孔径，但通过观察模拟轨迹，我们发现由于 N₂ 为线状分子，在通过膜时很容易调节穿孔构象，能够快速通过，CH₄ 为正四面体构型，在渗透过程中不同构象的通过难易度相当，但由于其动力学直径与孔径差别极小，也能够顺利通过。对多层膜（六层）的模拟中，也出现了类似的现象。这些结果表明，2D-CAP 膜的孔径太大，无法应用于气体分离。

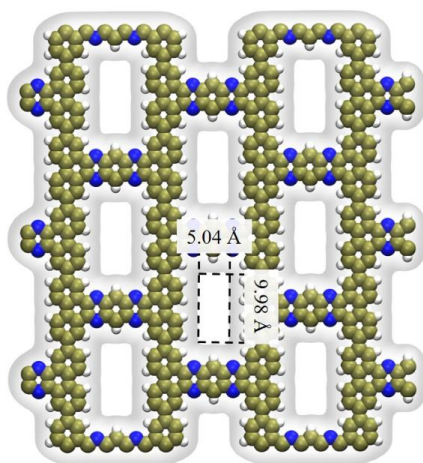


图 4-3 显示有电子密度轮廓的单层 2D-CAP 膜的拓扑结构，白色、蓝色和棕褐色的小球分别表示氢原子、氮原子和碳原子

Fig. 4-3 Topological scheme of a monolayer 2D-CAP membrane with an electronic density contour. White, blue, tan balls denote hydrogen, nitrogen and carbon, respectively.

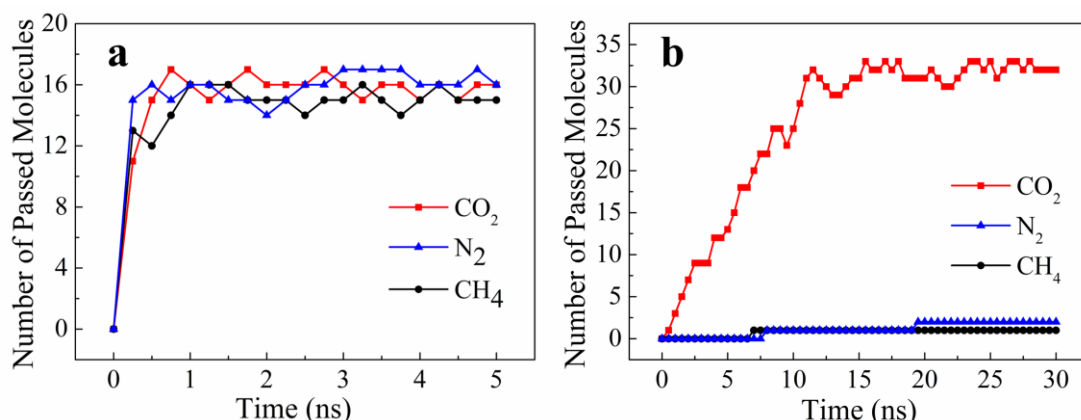


图 4-4 (a) 通过裸露双层 2D-CAP 膜的气体分子数量随模拟时间的变化关系图，(b) 通过涂有 8 Å 厚离子液体的双层 2D-CAP 膜的气体分子数量随模拟时间的变化关系图

Fig. 4-4 Number of gas molecules passed through bilayer 2D-CAP membrane without IL layer (a) and with 8 Å of IL coated on the top of 2D-CAP membrane (b)

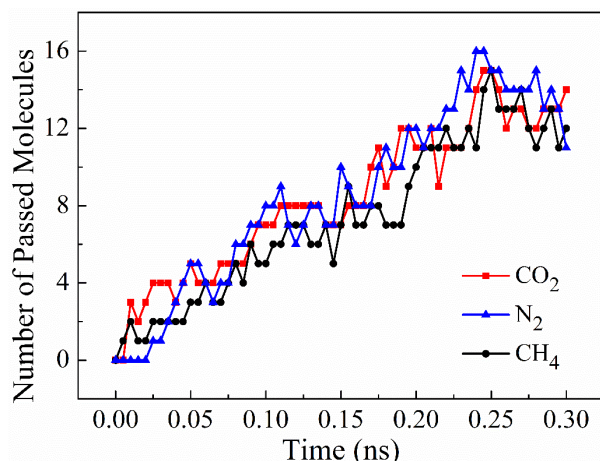


图 4-5 通过双层 2D-CAP 膜的气体渗透

Fig. 4-5 Gas permeation through bilayer 2D-CAP membrane without IL layer

4.3.2 IL 涂覆 2D-CAP 膜的 CO₂ 分离性能研究

上一节的研究结果表明，由于孔径较大，2D-CAP 不能作为分离膜将 CO₂ 从 N₂ 和 CH₄ 的混合气中分离。如果能够进一步调整孔径，2D-CAP 膜将有望实现有效的 CO₂ 分离。一个简单可行的孔径控制方法是在膜表面涂覆一层液体，从而实现孔径的动态调节^[100]。这需要涂层液体薄且不易挥发，从而获得高的气体渗透性并保持涂层的稳定性。室温离子液体 (room temperature ion liquids, RTIL) 具有可忽略的蒸汽压、高的热稳定性和化学稳定性等特点，作为吸附剂被广泛应用于气体分离，是理想的涂层材料。因此，在这里我们将一个原子级层厚度的离子液体涂覆在 2D-CAP 膜表面上，去调整孔径，以期获得允许快速的二氧化碳通过，并抑制 CH₄/N₂ 通过的多孔复合膜。

为了验证离子液体对 2D-CAP 膜的孔调节能力，从而获得理想的 CO₂ 分离性能，我们构建了 2D-CAP 支撑离子液体膜 (2D-CAP SILM) 进行气体分离模拟研究。首先，一个 8 Å 厚 [Emim][BF₄] 层被涂覆在双层 2D-CAP 膜上，然后进行退火处理，从而获得平衡构象 (图 4-2 (c))。平衡后，我们发现 IL 均匀分布在膜表面，没有 IL 渗出膜，因此，IL 能够稳定的保持在 2D-CAP 膜表面，我们设计的该复合膜能够稳定、长期存在。对于实验中可能实现该复合膜的合成方法，我们提议如下：首先制备出 2D-CAP 衬底膜，然后将 IL 采用挥发性溶剂，如乙醇，进行稀疏，之后采用旋转涂敷法进行均匀液体膜沉积，通过控制旋转速度、沉积时常和涂敷量进行液体膜厚控制，在获得完整涂敷膜后，静置一段时间，待

溶剂挥发后，从而获得理想厚度的 2D-CAP SILM。

我们对该复合膜进行气体分离模拟研究，气体分子渗透结果如图 4-4 (b) 所示，对气体分子非平衡时的渗透曲线进行拟合，以评估 2D-CAP SILM 膜对不同气体分子的渗透率。经过计算，我们发现 2D-CAP SILM 膜展现出超高的 CO_2 渗透性 ($4.824 \times 10^5 \text{ GPU}$)，这比基于 $\text{g-C}_{12}\text{N}_8$ 膜 ($2.8 \times 10^5 \text{ GPU}$) 和由 ame-4O 单元 ($7.2 \times 10^4 \text{ GPU}$) 组成的二维多孔聚合物膜理论预测的 CO_2 渗透性要好，此外，由于 IL 涂层的存在， CH_4 和 N_2 的通过受到了极大的抑制，从而分别获得了 28 和 32 的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 选择性，这与当前工业中采用的高渗透聚合物膜（包括热重排聚合物 (thermally rearranged polymers, TR polymers) 和固有微孔聚合物 (polymers with intrinsic microporosity, PIMs) 的选择性相当，它们的 CO_2/N_2 或 CO_2/CH_4 的选择性通常在 20~40 之间。因此，2D-CAP SILM 不仅能够满足工业中的分离比需求，还拥有超高的 CO_2 渗透性，这一优异的性能表明其能够作为高渗透 CO_2 分离膜，此外，这种新颖的设计为新一代高渗透气体分离膜的开发提供了可行的思路。

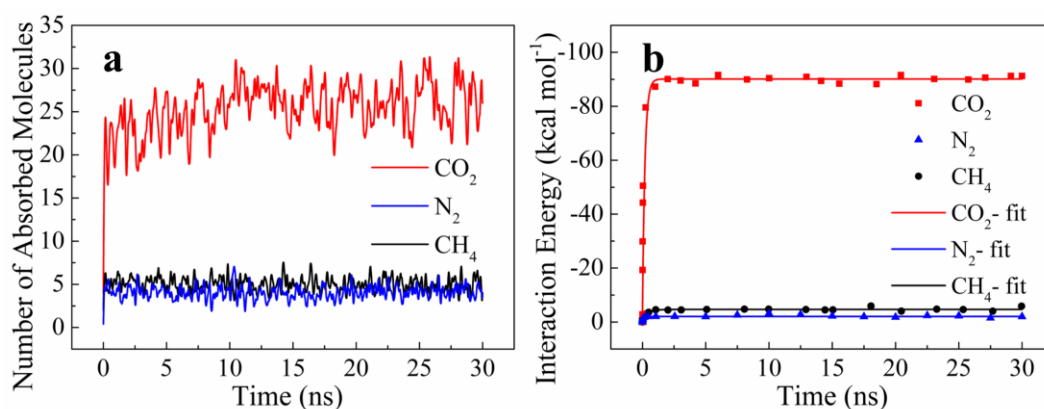


图 4-6 (a) 8 \AA 厚离子液体层吸附气体分子数量随模拟时间变化的关系图，将 2D-CAP 膜表面上方距离离子液体层 10 \AA 内的气体分子定义为吸附分子，(b) 离子液体与气体分子间相互作用随模拟时间的变化图

Fig. 4-6 (a) The number of adsorbed molecules in 8 \AA thick IL as a function of simulation time. The adsorbed gas was defined as these molecules with distance less than 10 \AA to IL membrane. (b) Time evolution of interaction energies between IL and gas

2D-CAP SILM 的超高二氧化碳渗透性可归因于以下三个因素：首先，原子厚度的薄膜允许气体快速通过；第二，2D-CAP 膜中的高密度孔提供了很大的渗透面积；第三，IL 层可以快速吸附捕获 CO_2 (图 4-6 (a))，在 IL 层中溶解的高浓度 CO_2 将提高渗透室和原料室之间的化学势差，这有利于 CO_2 的快速扩散输

送。总体而言，这种复杂的 2D-CAP SILM 结构促进了二氧化碳渗透性。

2D-CAP SILM 的 CO₂ 选择性可以从 IL 对 CO₂ 中的选择吸附和 2D-CAP 孔的选择传输两个方面揭示。由于 IL 与 CO₂、N₂ 和 CH₄ 的亲合力不同(图 4-6 (b))，IL 对 CO₂ 的强吸附作用导致 CO₂ 优先溶解进入离子液体层中，产生 CO₂ 选择性。从图 4-5 (a) 中可知，CO₂、N₂ 和 CH₄ 能够快速在 IL 层中达到吸附平衡，到达平衡吸附状态时，三种气体的吸附数目分别为 25.4、4.02 和 5.04，这将带来 6.32 和 5.04 的 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 吸附选择性，在表 4-4 中以 IL 选择性(IL Selectivity)来表示。IL 选择性明显小于整个 2D-CAP SILM 的选择性。同时，已有的模拟(图 4-4 (a) 和图 4-5) 已经证明双层 2D-CAP 膜没有 CO₂ 选择性。因此，我们认为存在另一个因素来提高二氧化碳选择性。

表 4-4 由离子液体的优先吸附和 BF₄ 门控的纳米孔尺寸排斥引起的 CO₂ 选择性
Table. 4-4 Contribution of CO₂ selectivity over N₂/CH₄ from preferential adsorption of IL and size exclusion of BF₄-gated nanopore.

Gas Pair	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
Selectivity	28	32
IL Selectivity	6.32	5.04
Size Selectivity	4.43	6.55

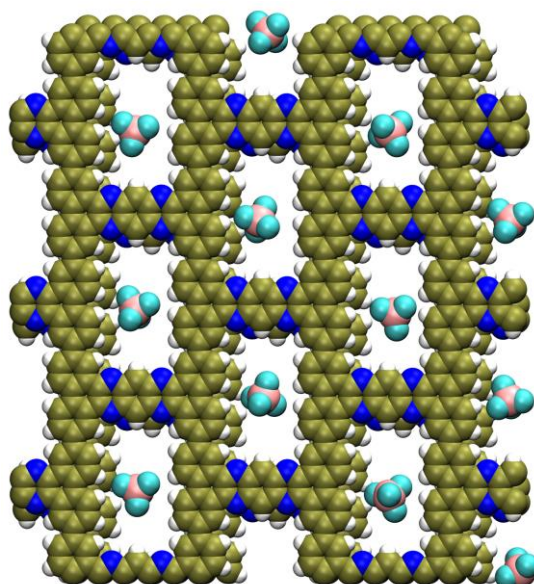


图 4-7 2D-CAP 膜上涂层 IL 的平衡结构主视图，其中阴离子悬浮在孔上方，颜色代码：碳：褐色；氮：蓝色；氢：白色；硼：粉色；氟：青色

Fig. 4-7 Top view of the equilibration configuration that the anions suspend above the pore.
Color code: C, tan; N, blue; H, white; B, pink; F, cyan

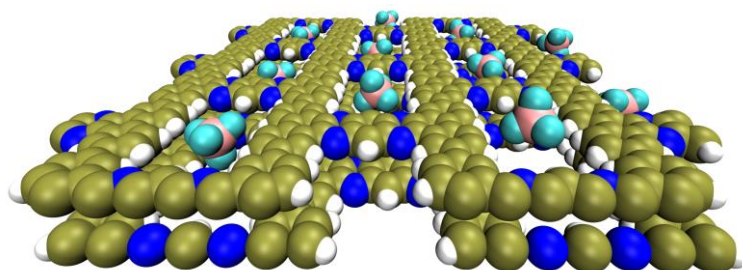


图 4-8 2D-CAP 膜上涂层 IL 的平衡结构侧视图，其中阴离子部分进入孔中，颜色代码：碳：褐色；氮：蓝色；氢：白色；硼：粉色；氟：青色

Fig. 4-8 Side view of the equilibration configuration that the anions partially enter the pore. Color code: C, tan; N, blue; H, white; B, pink; F, cyan

经退火处理获得 IL 涂层平衡结构后，我们观察了 2D-CAP 膜上方的 IL 分布。如图 4-7 所示，2D-CAP 膜的每个孔上方都有阴离子 $[\text{BF}_4]^-$ 悬浮，从侧视图（图 4-8）可以看出，每个 $[\text{BF}_4]^-$ 都部分进入孔中，这是因为分布在孔边缘的氢原子带部分正电，对带负电的阴离子存在静电吸引力，从而使其部分进入。在随后的气体渗透过程中，我们动态观察 IL 分布时发现 2D-CAP 孔能够稳定地捕获 $[\text{BF}_4]^-$ ——这将有效地减小 2D-CAP 膜孔径，赋予其对气体分子的尺寸选择能力。我们详细记录了二氧化碳的动态传输过程，如图 4-9 所示，首先，二氧化碳分子被 $[\text{BF}_4]^-$ 吸引到孔边缘。然后，二氧化碳在 $[\text{BF}_4]^-$ 周围徘徊，并逐渐将 $[\text{BF}_4]^-$ 从孔中心位置推向孔两端，此时，扩大的孔孔径将允许二氧化碳通过。在二氧化碳通过后， $[\text{BF}_4]^-$ 会回到孔中心，再次阻塞孔。在整个穿孔过程中，二氧化碳经历很短的时间，从而产生了很高的 CO_2 渗透性。对于氮气和甲烷，由于与 $[\text{BF}_4]^-$ 的亲合力较弱，其很难到达孔边缘，即使有少量的 N_2 和 CH_4 分子到达孔边缘，但它们很难将 $[\text{BF}_4]^-$ 从孔隙中心推离，从而产生足够大的孔隙使其通过，因此在发生碰撞后它们会被迅速弹离。为了揭示气体分子通过 $[\text{BF}_4]^-$ 门控纳米孔（ BF_4^- -gated nanopore）的能量势垒，我们采用伞式抽样（US）方法计算了三种气体分子跨膜的 PMF 曲线，具体设置如下：我们让三种气体分子依次通过一个 $[\text{BF}_4]^-$ 门控的纳米孔，将其路径设置为反应坐标，分成 19 个宽度为 1 \AA 的窗口，采用 $k = 1 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^2)$ 的弹簧振子来限制气体分子，每个窗口模拟 2 ns ，最后采用 WHAM 来分析获得 PMF 曲线。所得结果如图 4-10 所示，当气体分子穿越第一层膜孔时，二氧化碳经历一个下降的能量路径，因此其有利于 CO_2 进入，而氮气和甲烷遇到一个升高的能垒，这将阻止它们通过。当气体穿越第二层孔膜时，尽管三种气体都经历升高

的能垒, 但 CO₂ 的能垒比 N₂ 和 CH₄ 能垒小, 这使得二氧化碳更容易穿出。因此, 由于 [BF₄]⁻ 堵塞纳米孔引起的不同跨膜能垒将产生气体选择性, 即尺寸选择性。总的来说, IL 选择性和尺寸选择性共同作用而使 2D-CAP SILM 展现出理想的 CO₂ 选择性。

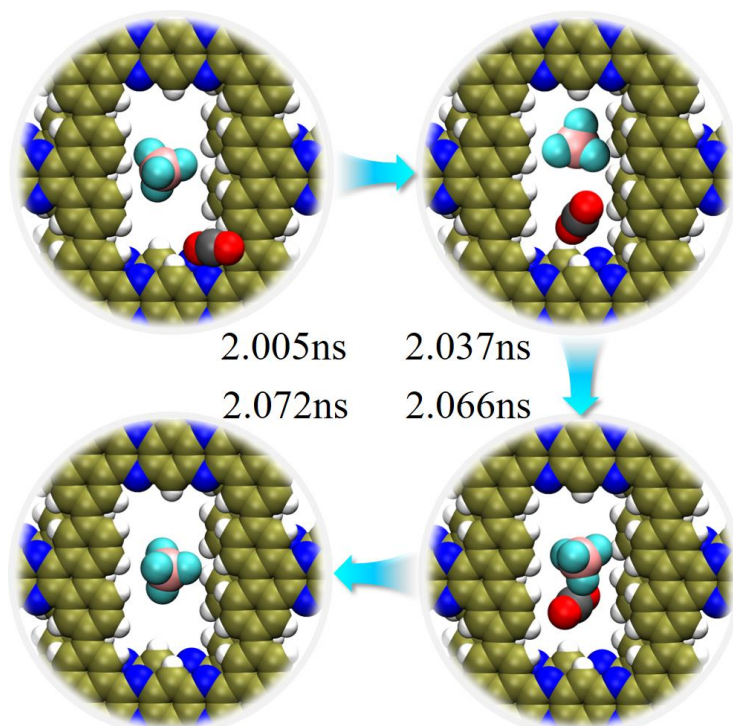


图 4-9 CO₂ 分子通过 2D-CAP SILM 孔时的典型动态过程, 颜色代码: 碳 (2D-CAP): 褐色; 氮: 蓝色; 氢: 白色; 硼: 粉色; 氟: 青色; 碳 (CO₂): 灰色; 氧: 红色

Fig. 4-9 The typical dynamic process of one selected CO₂ passing through the 2D-CAP pore.

Color code: C (2D-CAP), tan; N, blue; H, white; B, pink; F, cyan; C (CO₂), gray; O, red

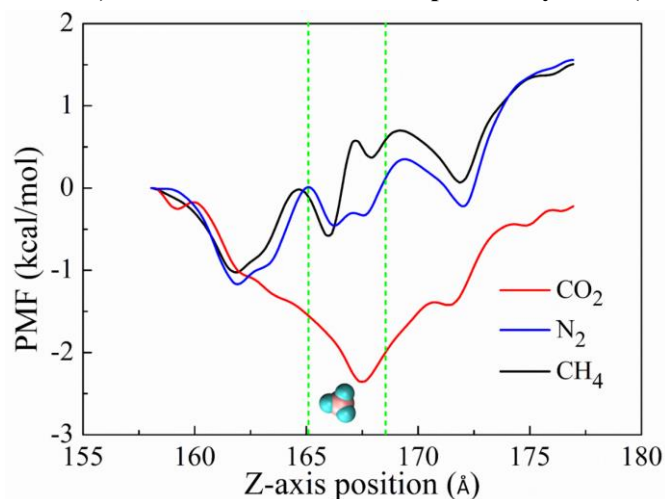


图 4-10 气体分子通过阴离子门控纳米孔的 PMF 曲线, 图中虚线表示 2D-CAP 膜, [BF₄]⁻ 被膜孔所捕获

Fig. 4-10 The PMF profiles for gas molecules passing through an anion-gated pore. The dashed lines denote the position of 2D-CAP sheets. The [BF₄]⁻ is trapped between the sheets

4.3.3 2D-CAP 层数对支撑离子液体膜 CO₂ 分离性能的影响

我们构建了涂覆 8 Å 厚 IL 的单层、四层和六层 2D-CAP 膜，来研究层厚对 2D-CAP SILM 气体分离性能的影响，结果如图 4-11 所示。所有构建的复合膜都显示出了高的二氧化碳渗透性和选择性，并且随着层数的增加，气体渗透率单调下降，而选择性单调上升。展开来说，四层和六层 2D-CAP SILM 具有较高的选择性，而单层 2D-CAP SILM 具有较低的选择性。同时，四层和六层 2D-CAP SILM 的选择性几乎相同，其 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 选择性都超过了 40。

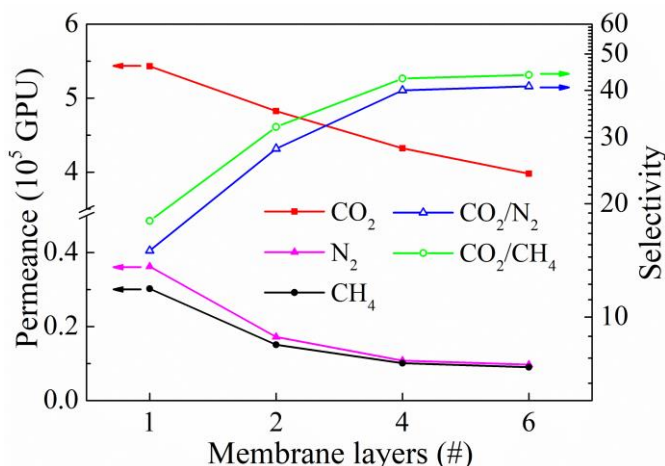


图 4-11 涂覆有 8 Å 厚离子液体的不同层数 2D-CAP 膜的气体渗透率和选择性

Fig. 4-11 Permeability and selectivity of the 8 Å thick IL-coated 2D-CAP membrane with different layer numbers

由于不同层数的复合膜都含有相同数量的 IL，因此 IL 选择性贡献度相同，而选择性的差异则由尺寸选择性引起。在整个分离过程中我们观察了 [BF₄]⁻ 的分布。对于单层 2D-CAP SILM，只有很少的 [BF₄]⁻ 能进入孔中，并且 [BF₄]⁻ 也不能稳定地在孔上方停留。因此，涂覆的 IL 层不能很好地调控 2D-CAP 膜孔径来分离不同的气体分子。对于四层和六层 2D-CAP SILM，其对 [BF₄]⁻ 具有强烈的吸引作用，能在 2D-CAP 膜表面形成一个致密的 [BF₄]⁻ 阵列。被捕获的 [BF₄]⁻ 可以部分进入孔并被限制在孔中心。图 4-12 绘制了 [BF₄]⁻ 在双层、四层和六层膜孔中的概率分布。四层和六层 2D-CAP SILM 中，[BF₄]⁻ 平均在每个孔中的分布概率高于双层 2D-CAP SILM，这使得其孔更频繁地被阴离子调控，使膜较长时间内处于小孔状态，从而获得了更高的尺寸选择性。同时，在这两种膜中，[BF₄]⁻ 分布没有明显差异，因此，具有相似的选择性。

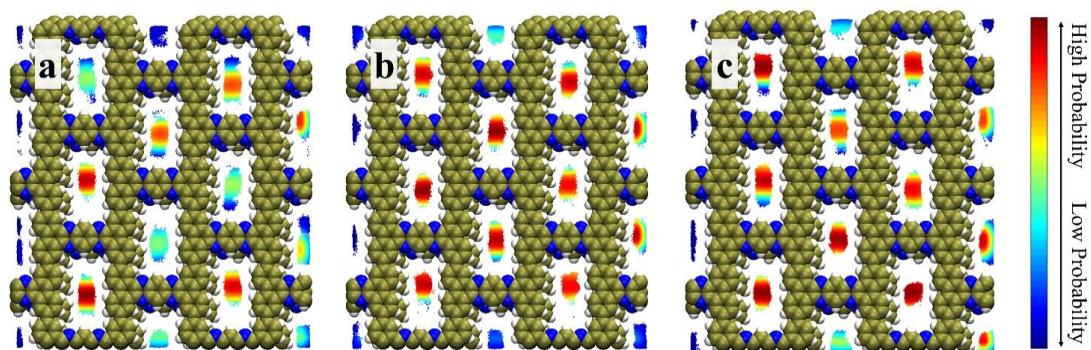


图 4-12 [BF₄]⁻在双层、四层和六层 2D-CAP 膜孔中的概率分布，红色表示高概率分布，蓝色表示低概率分布

Fig. 4-12 The probability distribution of [BF₄]⁻ in pores of (a) bilayer, (b) tetralayer, and (c) hexalayer of 2D-CAP membrane

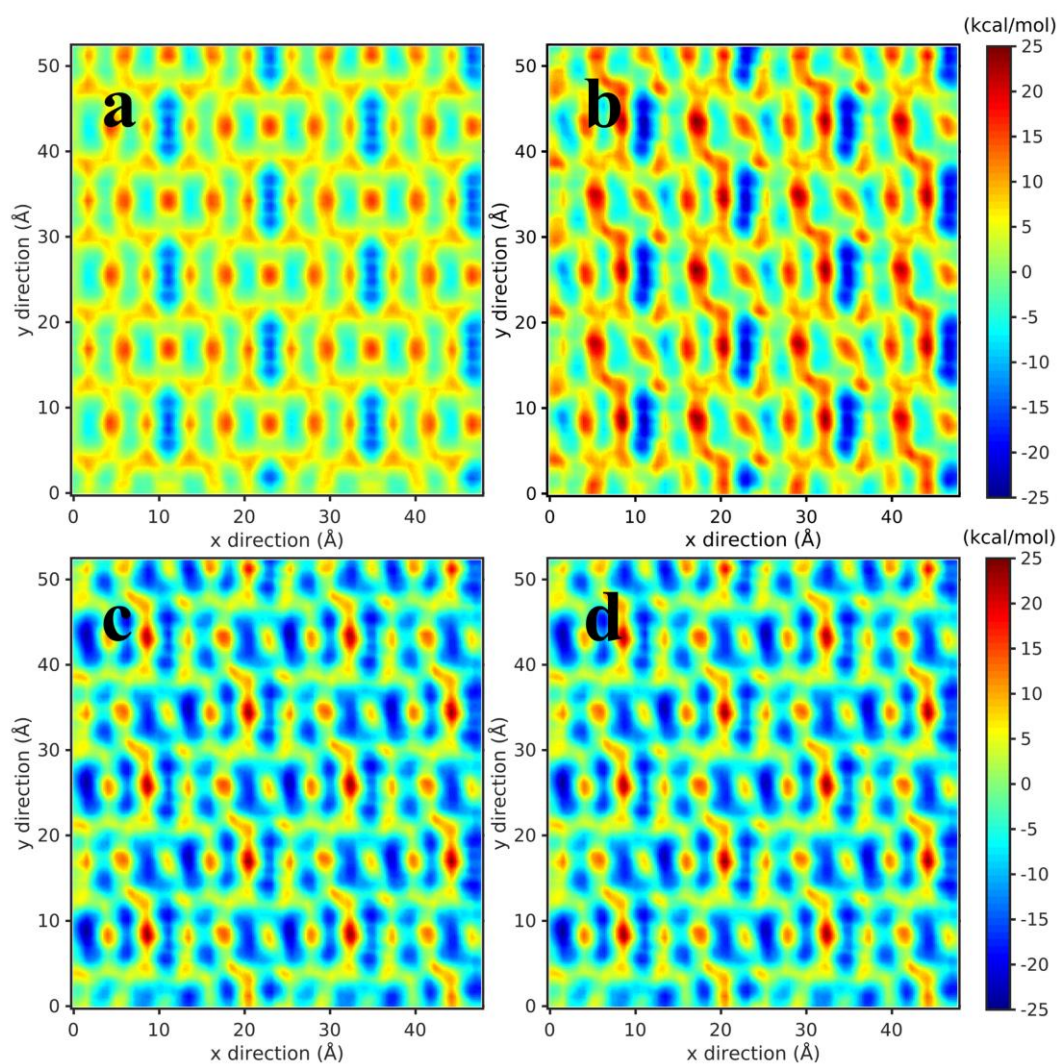


图 4-13 [BF₄]⁻在 (a) 单层、(b) 双层、(c) 四层和 (d) 六层 2D-CAP 膜表面上的势能图，蓝色表示 2D-CAP 膜与 [BF₄]⁻ 相吸引，红色表示其相排斥

Fig. 4-13 The potential energy maps of [BF₄]⁻ on the (a) mono- (b) bi- (c) tetra- (d) hexa-layer 2D-CAP membrane. The blue indicates the attraction between 2D-CAP membrane and [BF₄]⁻. The red means their exclusion

由于阴离子在膜孔内的分布是获得尺寸选择性的关键因素，因此我们计算了 2D-CAP 膜表面 $[\text{BF}_4]^-$ 的势能图（potential energy maps），其中计算方法如下：势能为非键相互作用的总和，即范德华作用（VdW）和库仑作用之和，使用以下方程式计算：

$$V = \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4-1)$$

式(4-1)中， i 代表 $[\text{BF}_4]^-$ 原子， j 代表 2D-CAP 膜原子。第一项是采用 Lenard-Jones（LJ）势评估的 VdW 相互作用，第二项对应静电相互作用。将 $[\text{BF}_4]^-$ 映射在 XY 平面中计算， Z 取 1.5 Å，而 2D-CAP 膜位于 $Z=0$ 的平面上。计算结果如图 4-13 所示，我们得到了 $[\text{BF}_4]^-$ 在不同层数的 2D-CAP 膜上的势能图，其中蓝色表示 2D-CAP 膜与 $[\text{BF}_4]^-$ 之间为吸引作用，反之，红色表示它们之间排斥。 $[\text{BF}_4]^-$ 与 2D-CAP 膜之间的吸引作用随着层数的增加而增加。这使得 $[\text{BF}_4]^-$ 更容易进入多层膜孔中，并在其中停留更长时间，带来更为有效的孔调节。此外，由于 $[\text{BF}_4]^-$ 与多层膜之间的相互作用更强，因此其表面的 IL 分布更为致密，这将增加气体传输阻力。而且随着膜层数的增加，气体扩散运输路径延长，因此，气体渗透率随膜层数的增加而减小。

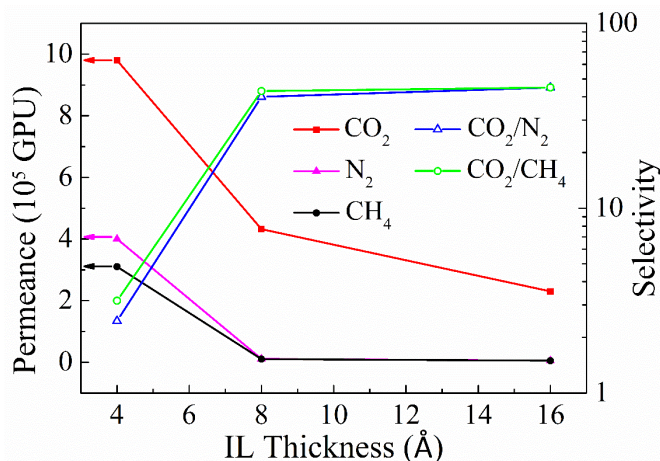


图 4-14 涂覆有 3 种不同厚度离子液体的四层 2D-CAP 膜的渗透性和选择性

Fig. 4-14 Permeability and selectivity of tetralayer 2D-CAP membrane coated with three different thickness of IL

4.3.4 IL 厚度对支撑离子液体膜 CO₂ 分离性能的影响

为了揭示 IL 厚度对分离性能的影响，我们将 4 Å、8 Å 和 16 Å 厚的 IL 涂覆在四层 2D-CAP 膜上进行气体分离模拟。结果如图 4-14 所示，较厚的 IL 层增加

了气体的渗透路径，减缓了气体渗透，但由于较厚 IL 层的存在，选择性得到了提高，增加的选择性可以解释如下：4 Å 厚 IL 不能完全覆盖膜孔，从而不能有效地调节孔尺寸来阻止氮气和甲烷的通过，产生了低的选择性。当 8 Å 和 16 Å 厚 IL 被涂覆时，膜孔可以被 IL 完全覆盖，由阴离子堵塞纳米孔所引起的尺寸选择性和 IL 自身的吸附选择性带来理想的 CO₂ 筛分性能。

4.4 本章小结

本章中我们采用分子动力学分子模拟方法探究了 2D-CAP 膜的 CO₂ 分离性能，模拟结果表明，2D-CAP 膜允许气体分子高速渗透，但无法实现 CO₂ 的分离，这是由于膜孔径与氮气及甲烷等分子动力学直径相差不大，无法实现对其有效的阻挡。随后，我们引入离子液体来动态调控 2D-CAP 膜孔径，以期来实现有效的 CO₂ 分离。我们对构建的 2D-CAP 支撑离子液体膜进行气体分离模拟研究，发现其不仅具有超高的 CO₂ 渗透率 ($\sim 10^5$ GPU)，而且表现出优异的 CO₂ 选择性 (> 40)。其中，超高 CO₂ 渗透率源于原子级膜厚度、高密度孔分布和 IL 对 CO₂ 的吸引。而 [BF₄]⁻ 对孔径的调节带来的尺寸选择及离子液体对 CO₂ 的优先吸附导致了 CO₂ 对 N₂ 和 CH₄ 上的高分离比。因此，在高密度亚纳米多孔膜 (2D-CAP) 上涂覆原子厚的 IL 层是实现 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 分离的有效策略。该策略提供的这种组合方式，即在纳米多孔基底上涂覆 IL 层，能够实现孔隙大小的动态调节，进而带来高效的 CO₂ 分离能力。该设计思路有望拓宽二维多孔材料的应用。

结 论

本论文中我们采用分子模拟方法探究了二维共轭芳族聚合物（2D-CAP）膜对盐/水的分离性能及对 CO₂ 的分离性能。研究目的在于探索 2D-CAP 多孔膜作为高效海水淡化膜和气体分离膜的可行性。通过研究得到以下结论：

1. 通过采用量子化学计算和分子动力学模拟，我们证实 2D-CAP 膜能够高效分离盐离子和水分子，是下一代高渗透膜的潜在候选者。此外，我们分析了流体压力和膜厚度对分离性能的影响，评估获得了理想状况下 2D-CAP 作为海水淡化膜的性能，其双层膜不仅能够实现 100%排盐，而且具有超高的水通量（1172 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹），高出当前商业反渗透膜三个数量级。我们从 2D-CAP 膜结构和孔边缘官能团两个方面来揭示其对流体输运及排盐行为的影响，发现水分子在整个 2D-CAP 膜传输过程中，存在两种相反的作用，一方面，由于 2D-CAP 膜的层间错位堆垛，H 键网络会被频繁破坏，水传输阻力增加，而另一方面，由于 2D-CAP 膜孔周围分布着带电的氢原子，这有助于提高水分子的进入概率，因此，在这两种作用下，水传输速率随层厚的增加而减小。对于双层膜，较短渗透路径使得膜对 H 键的破坏次数较少，从而获得了比其它较厚膜更优的水通量。盐离子在传输过程中，由于离子以水合状态存在，在通过膜孔时，需要脱去水合壳层中的一部分水分子，这将减少其传输动能，在静水压力较小时，提供的动能不及补偿脱水所需的能量时，通道会截流渗透的水合离子。除尺寸排斥外，静电作用亦影响盐离子传输。离子与孔道周围官能团所带电荷电性相反时，静电吸引有助于其跨膜，而所带电荷电性相同时，静电排斥则阻碍其跨膜。由于 2D-CAP 膜孔周围分布着带正电荷的氢原子，因此其有利于氯离子的进入而排斥钠离子的传输。同时，由于带电氢原子的存在，氯离子在进入膜通道后会发生补水合作用，即水合离子脱掉的部分水分子会由氢原子补偿，这将滞留氯离子在通道内的传输，阻碍氯离子跨膜。因此，在尺寸排斥和静电效应双重作用下，膜的排盐能力随层数的增加而增加。在我们的模拟中，双层 2D-CAP 膜在静水压力小于 50MPa 时便展现出了完美的排盐性能（排盐率为 100%），实现盐/水分离。

该研究作为高效海水淡化提供了可靠的膜材料。而且通过分子模拟手段详

细揭示了原子结构和膜中官能团对流体输运和排盐行为的影响,为纳米级超滤材料的设计提供了理论依据。

2. 通过分子动力学模拟,我们发现 2D-CAP 膜允许 CO_2 、 N_2 和 CH_4 分子高速渗透,但无法实现 CO_2 的筛分,这是由于膜孔径与氮气及甲烷分子的动力学直径相差不大,无法实现对其有效的阻挡。为了丰富 2D-CAP 膜的应用,我们尝试采用离子液体来动态调控孔径,实现对 CO_2 的有效筛分。我们将离子液体涂覆在 2D-CAP 膜上,平衡模拟后发现其能均匀地分布在膜表面,该复合膜能够稳定存在。我们将构建的 2D-CAP 支撑离子液体膜应用于气体分离模拟,结果表明,涂覆的离子液体没有明显的影响 CO_2 渗透,却大大阻挡了 N_2 和 CH_4 的通过,实现了 CO_2 的筛分。通过统计被离子液体吸附的气体分子数,我们发现由于 CO_2 与离子液体之间存在这很强的亲和作用,离子液体会对 CO_2 优先吸附,从而带来离子液体选择性。除此之外,对气体渗透时的离子液体分布进行统计,发现由于孔边缘带正电的氢原子与阴离子存在静电吸引,阴离子会被孔捕获而部分进入孔中,尺寸减少的孔将极大阻碍 N_2 和 CH_4 的进入,而允许 CO_2 渗透通过,从而带来尺寸选择性。在离子液体选择和尺寸选择共同作用下,2D-CAP 离子液体支撑膜表现出优异的 CO_2 选择性 (>40)。同时,由于具有原子级厚度和高密度均匀孔,2D-CAP 离子液体支撑膜还展现超高的 CO_2 渗透率 ($\sim 10^5$ GPU)。随后进一步模拟表明,2D-CAP 膜层数和离子液体厚度对复合膜分离性能具有重要影响。权衡选择比和渗透率,发现在四层 2D-CAP 膜表面涂覆 8 Å 厚离子液体层将产生最优的 CO_2 分离效果。

通过本研究,我们证实在高密度亚纳米多孔膜(2D-CAP)上涂覆原子厚的离子液体层是实现 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离的有效策略。该策略为我们提供了一种新颖的组合,即在纳米多孔基底上涂覆 IL 层。复合后的多孔膜孔隙能够被动态调节,进而带来高效的 CO_2 分离能力。该设计有望加快二维多孔材料在气体分离领域的应用。

参考文献

- [1] Almarzooqi F. A., Al Ghaferi A. A., Saadat I., et al. Application of capacitive deionisation in water desalination: a review[J]. *Desalination*, 2014, 342: 3-15.
- [2] Sholl D. S., Lively R. P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532(7600): 435-437.
- [3] Curcio E., Drioli E. Membrane distillation and related operations—a review[J]. *Separation and Purification Reviews*, 2005, 34(1): 35-86.
- [4] Wang L., Boutilier M. S., Kidambi P. R., et al. Fundamental transport mechanisms, fabrication and potential applications of nanoporous atomically thin membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(6): 509-522.
- [5] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [6] Tan C., Cao X., Wu X. J., et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [7] Kyaw S., Boyang W., Petr K. Selective ion passage through functionalized graphene nanopores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(49): 16448-16449.
- [8] Blankenburg S., Bieri M., Fasel R., et al. Porous graphene as an atmospheric nanofilter[J]. *Small*, 2010, 6(20): 2266-2271.
- [9] Cohen-Tanugi D., Grossman J. C. Water desalination across nanoporous graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3602-3608.
- [10] Yamada Y., Murota K., Fujita R., et al. Subnanometer vacancy defects introduced on graphene by oxygen gas[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(6): 2232-2235.
- [11] Surwade S. P., Smirnov S. N., Vlassioug I. V., et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 459-464.

- [12] Cohen-Tanugi D., Lin L-C., Grossman J. C. Multilayer nanoporous graphene membranes for water desalination[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2): 1027-1033.
- [13] Konatham D., Yu J., Ho T. A., et al. Simulation insights for graphene-based water desalination membranes[J]. *Langmuir*, 2013, 29(38): 11884-11897.
- [14] Celebi K., Buchheim J., Wyss R. M., et al. Ultimate permeation across atomically thin porous graphene[J]. *Science*, 2014, 344(6181): 289-292.
- [15] O'hern S. C., Boutilier M. S., Idrobo J-C., et al. Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1234-1241.
- [16] Yuan W., Chen J., Shi G. Nanoporous graphene materials[J]. *Materials Today*, 2014, 17(2): 77-85.
- [17] Heiranian M., Farimani A. B., Aluru N. R. Water desalination with a single-layer MoS₂ nanopore[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8616.
- [18] Li W., Yang Y., Weber J. K., et al. Tunable, strain-controlled nanoporous MoS₂ filter for water desalination[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 1829-1835.
- [19] Lo C. J., Aref T., Bezryadin A. Fabrication of symmetric sub-5 nm nanopores using focused ion and electron beams[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(13): 3264-3267.
- [20] Lehtinen O., Tsai I-L., Jalil R., et al. Non-invasive transmission electron microscopy of vacancy defects in graphene produced by ion irradiation[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6569-6576.
- [21] Lucchese M. M., Stavale F., Ferreira E. M., et al. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene[J]. *Carbon*, 2010, 48(5): 1592-1597.
- [22] Russo C. J., Golovchenko J. A. Atom-by-atom nucleation and growth of graphene nanopores[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(16): 5953-5957.
- [23] Wang L., Draushuk L. W., Cantley L., et al. Molecular valves for controlling

- gas phase transport made from discrete ångström-sized pores in graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(9): 785-790.
- [24] Liu X. H., Guan C. Z., Wang D., et al. Graphene-like single-layered covalent organic frameworks: Synthesis strategies and application prospects[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40): 6912-6920.
- [25] Cai S. L., Zhang W. G., Zuckermann R. N., et al. The organic flatland-Recent advances in synthetic 2D organic layers[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(38): 5762-5770.
- [26] Murray D. J., Patterson D. D., Payamyar P., et al. Large area synthesis of a nanoporous two-dimensional polymer at the air/water interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10): 3450-3453.
- [27] Furukawa H., Yaghi O. M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8875-8883.
- [28] Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [29] Feng X., Ding X., Jiang D. Covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 6010-6022.
- [30] Schrier J. Carbon dioxide separation with a two-dimensional polymer membrane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(7): 3745-3752.
- [31] Lin L-C., Choi J., Grossman J. C. Two-dimensional covalent triazine framework as an ultrathin-film nanoporous membrane for desalination[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(80): 14921-14924.
- [32] Spitler E. L., Dichtel W. R. Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic frameworks[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(8): 672.
- [33] Colson J. W., Dichtel W. R. Rationally synthesized two-dimensional polymers[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(6): 453.

- [34] Huang N., Chen X., Krishna R., et al. Two-dimensional covalent organic frameworks for carbon dioxide capture through channel-wall functionalization[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(10): 3029-3033.
- [35] Bisbey R. P., Deblase C. R., Smith B. J., et al. Two-dimensional covalent organic framework thin films grown in flow[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(36): 11433-11436.
- [36] Mehio N., Dai S., Jiang D-E. Quantum mechanical basis for kinetic diameters of small gaseous molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(6): 1150-1154.
- [37] Liu W., Luo X., Bao Y., et al. A two-dimensional conjugated aromatic polymer via C-C coupling reaction[J]. *Nature Chemistry*, 2017.
- [38] Ritter J. A., Ebner A. D. State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries[J]. *Separation Science and Technology*, 2007, 42(6): 1123-1193.
- [39] Bernardo P., Drioli E., Golemme G. Membrane gas separation: a review/state of the art[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(10): 4638-4663.
- [40] Gin D. L., Noble R. D. Designing the next generation of chemical separation membranes[J]. *Science*, 2011, 332(6030): 674-676.
- [41] Werber J. R., Osuji C. O., Elimelech M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16018.
- [42] Geise G. M., Park H. B., Sagle A. C., et al. Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 369(1): 130-138.
- [43] Park H. B., Kamcev J., Robeson L. M., et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity[J]. *Science*, 2017, 356(6343): eaab0530.

- [44] Robeson L. M. The upper bound revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1-2): 390-400.
- [45] Yang H. C., Hou J., Chen V., et al. Surface and interface engineering for organic-inorganic composite membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(25): 9716-9729.
- [46] Zinadini, Sirius, Zinatizadeh A. A., et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453(3): 292-301.
- [47] Zhao C., Xu X., Jie C., et al. Optimization of preparation conditions of poly(vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design[J]. *Desalination*, 2014, 334(1): 17-22.
- [48] Jie S., Gongping L., Kang H., et al. Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(2): 697-697.
- [49] Dechnik J., Gascon J., Doonan C. J., et al. Mixed-matrix membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(32): 9292-9310.
- [50] Francois P., Andreia F. D. F., Menachem E. Environmental applications of graphene-based nanomaterials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(16): 5861-5896.
- [51] Tsou C. H., An Q. F., Lo S. C., et al. Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 477: 93-100.
- [52] Kang H., Gongping L., Yueyun L., et al. A graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(27): 6929-6932.
- [53] Joshi R. K., Carbone P., Wang F. C., et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2014, 343(6172): 752-754.
- [54] Mi B. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving[J]. *Science*,

- 2014, 343(6172): 740-742.
- [55] Abraham J., Vasu K. S., Williams C. D., et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(6): 546-550.
- [56] Zheng S., Tu Q., Urban J. J., et al. Swelling of graphene oxide membranes in aqueous solution: Characterization of interlayer spacing and insight into water transport mechanisms[J]. *Acs Nano*, 2017, 11(6): 6440-6450.
- [57] Han Y., Jiang Y., Gao C. High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(15): 8147-8155.
- [58] Huang H., Song Z., Wei N., et al. Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(4): 2979.
- [59] Jia Z., Yan W. Covalently crosslinked graphene oxide membranes by esterification reactions for ions separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 4405-4412.
- [60] Wang S., Wu Y., Zhang N., et al. A highly permeable graphene oxide membrane with fast and selective transport nanochannels for efficient carbon capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3107-3112.
- [61] Morelos-Gomez A., Cruz-Silva R., Muramatsu H., et al. Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(11): 1083.
- [62] Chen L., Shi G., Shen J., et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, 550(4): 380.
- [63] Zhu J., Hou J., Uliana A., et al. The rapid emergence of two-dimensional nanomaterials in high-performance separation membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 3773-3792.
- [64] Nair R. R., Wu H. A., Jayaram P. N., et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes[J]. *Science*, 2012,

- 335(6067): 442-444.
- [65] Hyo W. K., Hee W. Y., Seon-Mi Y., et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2013, 342(6154): 91-95.
- [66] Li H., Song Z., Zhang X., et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. *Science*, 2013, 342(6154): 95-98.
- [67] Naguib M., Mochalin V. N., Barsoum M. W., et al. 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [68] Michael N., Murat K., Volker P., et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [69] Deng M., Kwac K., Li M., et al. Stability, molecular sieving, and ion diffusion selectivity of a lamellar membrane from two-dimensional molybdenum disulfide[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(4): 2342-2348..
- [70] Hirunpinyopas W., Prestat E., Worrall S. D., et al. Desalination and nanofiltration through functionalized laminar MoS_2 membranes[J]. *Acs Nano*, 2017, 11(11): 11082-11090.
- [71] Wang Z., Tu Q., Zheng S., et al. Understanding the aqueous stability and filtration capability of MoS_2 membranes[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7289-7298.
- [72] Pandit S., Boda S. K., Basu B., et al. High antibacterial activity of functionalized chemically exfoliated MoS_2 [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46): 31567-31573.
- [73] Luwei S., Hubiao H., Xinsheng P. Laminar MoS_2 membranes for molecule separation[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(91): 10718-10720.
- [74] Luwei S., Yulong Y., Hubiao H., et al. Ultrafast molecule separation through layered WS_2 nanosheet membranes[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(6): 6304-6311.
- [75] Achari A., Sahana S., Eswaramoorthy M. High performance MoS_2 membranes:

- Effects of thermally driven phase transition on CO₂ separation efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1224-1228.
- [76] Dong W., Zhengong W., Lei W., et al. Ultrathin membranes of single-layered MoS₂ nanosheets for high-permeance hydrogen separation[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(42): 17649-17652.
- [77] Boutilier M. S., Jang D., Idrobo J.-C., et al. Molecular sieving across centimeter-scale single-layer nanoporous graphene membranes[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5726-5736.
- [78] Kidambi P. R., Jang D., Idrobo J. C., et al. Nanoporous atomically thin graphene membranes for desalting and dialysis applications[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(33): 1700277.
- [79] Wei G., Quan X., Chen S., et al. Superpermeable atomic-thin graphene membranes with high selectivity[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1920-1926.
- [80] Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [81] Shan M., Seoane B., Rozhko E., et al. Azine-linked covalent organic framework (COF)-based mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(41): 14467-14470.
- [82] Biswal B. P., Chaudhari H. D., Banerjee R., et al. Chemically stable covalent organic framework (COF)-polybenzimidazole hybrid membranes: Enhanced gas separation through pore modulation[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(14): 4695-4699.
- [83] Zhongping L., Xiao F., Yongcun Z., et al. A 2D azine-linked covalent organic framework for gas storage applications[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(89): 13825-13828.
- [84] Ying Y., Liu D., Jing M., et al. A GO-assisted method for the preparation of ultrathin covalent organic framework membranes for gas separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(35): 13444-13449.

- [85] Li G., Zhang K., Tsuru T. Two-dimensional covalent organic framework (COF) membranes fabricated via the assembly of exfoliated COF nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 8433-8436.
- [86] Lin L. C., Choi J., Grossman J. C. Two-dimensional covalent triazine framework as an ultrathin-film nanoporous membrane for desalination[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(80): 14921-14924.
- [87] Greenlee L. F., Lawler D. F., Freeman B. D., et al. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2317-2348.
- [88] Lee K. P., Arnot T. C., Mattia D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-development to date and future potential[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 370(1): 1-22.
- [89] Kang G-D., Cao Y-M. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: a review[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 584-600.
- [90] Shenvi S. S., Isloor A. M., Ismail A. A review on RO membrane technology: developments and challenges[J]. *Desalination*, 2015, 368: 10-26.
- [91] Thomas M., Corry B., Hilder T. A. What have we learnt about the mechanisms of rapid water transport, ion rejection and selectivity in nanopores from molecular simulation?[J]. *Small*, 2014, 10(8): 1453-1465.
- [92] Hockney R. W., Eastwood J. W. *Computer simulation using particles*[M]. City: CRC Press, 1988.
- [93] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [94] Joseph S., Aluru N. Why are carbon nanotubes fast transporters of water?[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 452-458.
- [95] Torrie G. M., Valleau J. P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling[J]. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23(2): 187-199.

- [96] Corry B. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(5): 1427-1434.
- [97] Karl T. R., Trenberth K. E. Modern global climate change[J]. *Science*, 2003, 302(5651): 1719-1723.
- [98] Younger A., Eng P. Natural gas processing principles and technology-part I[J]. Gas Processors Association, Tulsa Oklahoma, 2004.
- [99] 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.
- [100] Zeeshan M., Nozari V., Yagci M. B., et al. Core-shell type ionic liquid/metal organic framework composite: An exceptionally high CO₂/CH₄ selectivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(32): 10113-10116.

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] Danke Chen[‡], **Wensen Wang[‡]**, Wen Ying, Yi Guo, Donghui Meng, Youguo Yan, Rongxin Yan, Xinsheng Peng. CO₂-philic WS₂ laminated membranes with a nanoconfined ionic liquid[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(34): 16566-16573. (‡: 共同一作)
- [2] Youguo Yan[‡], **Wensen Wang[‡]**, Wen Li, Lian Ping Loh, Jun Zhang. A graphene-like membrane with ultrahigh water flux for desalination[J]. Nanoscale, 2017, 9(47): 18951-18958. (‡: 共同一作)
- [3] Wen Li[‡], **Wensen Wang[‡]**, Yingnan Zhang, Youguo Yan, Petr Král, Jun Zhang. Highly efficient water desalination in carbon nanocones[J]. Carbon, 2018, 129: 374-379. (‡: 共同一作)
- [4] Wen Li[‡], **Wensen Wang[‡]**, Yingnan Zhang, Youguo Yan, Caili Dai, Jun Zhang. Gated Water Transport through Graphene Nanochannels: From Ionic Coulomb Blockade to Electroosmotic Pump[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(32): 17523-17529. (‡: 共同一作)
- [5] Wen Li, **Wensen Wang**, Quangang Hou, Youguo Yan, Caili Dai and Jun Zhang. Alternating electric field-induced ion current rectification and electroosmotic pump in ultranarrow charged carbon nanocones [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(44): 27910-27916.
- [6] Youguo Yan, **Wensen Wang**, Zihan Dong, Lixia Zhou, Jun Zhang. A bottom-up strategy to surface assembly: Second growth from metal-rich embryos[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 204: 228-235.
- [7] Wen Li, **Wensen Wang**, Xin Zheng, Zihan Dong, Youguo Yan, Jun Zhang. Molecular Dynamics Simulations of Water Flow Enhancement in Carbon Nanochannels[J]. Computational Materials Science, 2017, 136: 60-66.

- [8] Wen Li, Xin Zheng, Zihan Dong, Chuanyong Li, **Wensen Wang**, Youguo Yan, and Jun Zhang. Molecular Dynamics Simulations of CO₂/N₂ Separation through Two-Dimensional Graphene Oxide Membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(45): 26061-26066.
- [9] Jiafang Xu, Yingnan Zhang, Tao Wang, Xin Zheng, Wen Li, Zihan Dong, **Wensen Wang**. Molecular dynamics simulations of the morphology transformations in unzipped carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 658: 97-102.

攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

- [1] “构造与油气资源”教育部重点实验室开放课题“纳米孔吼系统中致密油充注的启动压力研究”（项目编号：TPR-2016-16），位次：5/5。
- [2] 国家自然科学基金面上项目“基于分子动力学模拟的深部储层原油赋存特征研究”（项目编号：51874332），位次：7/8。
- [3] 山东省自然科学基金面上项目“二维材料/离子液体复合膜高效分离 CO₂ 的分子模拟研究”（项目编号：ZR2019MB023），位次：7/7。

致 谢

时光匆匆，转眼之间，便来到了毕业季。自 2012 年 9 月初次踏入石大校园，便开启在高等学府求学之旅，四年本科，转瞬即逝，年少轻狂的自己逐渐变得稳重成熟，年龄的增长添加了自己肩上的责任和压力，在未体验保研后的喜悦便再次投入到研究生学习中，逐梦科研，一路风风雨雨，勇敢前行，不知不觉，已到离别之际，回顾研究生生活，有失有得，虽心略有遗憾，但只有遗憾才能让自己更加懂得珍惜，更为奋进。除了过失，更多的是收获。三年的学习中，在周围所有人的帮助下，我取得了许多荣誉，获得了许多技能，在这里我要向所有帮助过我的人表示衷心的感谢。

在这里我尤其感谢张老师，给了我进入材料多尺度模拟大家庭的机会，能在这里学习生活是我的荣幸。张老师不仅为我们提供了良好的学术平台，而且实时关心我们的生活，感谢老师在我迷茫困顿的时候，为我排忧解难，使我顺利走出困境，度过难关。其次，我要感谢燕老师，他兢兢业业，对学术一丝不苟，严谨治学，潜移默化影响了我的科研理念，加深了我对学术的认识和敬畏。在未来的求真问学道路上，我将心怀赤子之心，艰苦探寻，永不止步。

感谢实验室师兄师弟们对我工作的帮助和支持，尤其是李文师兄，自本科毕业设计时便带着我适应研究生的学习和生活，他教会了我做科研的技能和方法，为随后我的发展奠定了基础。师兄现在在海大任教，愿师兄工作顺心，事业有为。梁绍祥是我七年的舍友加战友，感谢他一路走来对我的帮助，愿绍祥读博顺利，前程似锦。侯全刚、巩克和华逸飞是我指导的三个师弟，平时积极协助我工作，在这里表示由衷的感谢，愿他们科研顺利，多出成果。还有张琰、王俊峰、谭嘉林、李顺顺……感谢和你们一起奋斗的时光。

感谢张硕和程孟，他们同我在网球场挥洒过七年汗水，畅聊过喜怒哀乐，在这别离之际，依依不舍，愿今后他们读博顺利，成果多多。

最后，特别感谢我的女朋友陶渲文，谢谢她对我的陪伴和支持；特别感谢我的父母，谢谢他们对我无私的支持和帮助，他们是我前行的精神支柱，愿他们身体健康，万事如意。