

中图分类号: TB321

单位代码: 10425

学 号: Z14090685



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

氧化石墨烯 CO₂/N₂ 分离机制的分子模拟研究

Molecular Dynamics Simulation of CO₂/N₂ Separation through Two
Dimensional Graphene Oxide Membrane

工程领域: 材料工程

研究方向: 材料腐蚀与防护技术

作者姓名: 郑鑫

校内导师: 张军 教授

现场导师: 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇一七年五月

中图分类号：TB321

单位代码：10425

学 号：Z14090685



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

氧化石墨烯 CO₂/N₂ 分离机制的分子模拟研究

Molecular Dynamics Simulations of CO₂/N₂ Separation through
Two Dimensional Graphene Oxide Membranes

工程领域： 材料工程

研究方向： 材料腐蚀与防护技术

作者姓名： 郑 鑫

校内导师： 张 军 教授

现场导师： 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇一七年五月

Molecular Dynamics Simulations of CO₂/N₂ Separation through Two Dimensional Graphene Oxide Membranes

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Zheng Xin

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College of Science

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：



日期：2017年6月1日

学位论文使用授权书

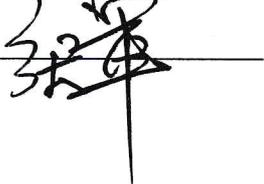
本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：



日期：2017年6月1日

指导教师签名：



日期：2017年6月1日

摘要

二氧化碳的捕获和封存（CCS）不仅可以减少温室气体的排放量，而且捕获的 CO_2 可以再次被应用到工业生产中。传统的分离捕获技术受制备成本和能耗的制约，限制着 CO_2 分离捕获效率。膜分离技术由于其超薄的厚度，对环境的友好型等优点，在 CO_2 气体分离捕获中有着很好的应用前景。其中 GO 由于制备方法简单、成本低廉等优点正在逐渐受到人们的广泛关注。GO 作为气体分离膜，其分离通道可以分为层间通道、跨膜分离通道两类。了解气体在这些通道里的分离行为对理解气体分离过程、微观机理以及提升膜分离性能有着重要的意义。

本论文利用分子动力学模拟方法，从 GO 层间分离和跨膜分离两个角度研究 CO_2/N_2 的分离输运行为，旨在揭示气体的微观分离机制和膜结构与分离性能的构效关系。

首先，对于层间分离，我们研究了 CO_2/N_2 在层间距为 7.3 \AA ，氧化度为 30% 的氧化石墨烯中的分离行为。结果表明 GO 层间通道对 CO_2/N_2 有着良好的选择性。 CO_2 分子可以持续稳定的通过氧化石墨烯层间通道，但是 N_2 分子却很少通过。紧接着对其选择性分离的机理进行了研究：通过对比 CO_2 和 N_2 分别与氧化石墨烯表面的吸附能，以及考虑尺寸效应的影响，证实了混合气体与氧化石墨烯间的竞争吸附是气体分子能否进入层间通道的一个重要因素。接着本文分析了气体分子在层间传输运移的微观过程。研究发现层间非氧化区域和半氧化区域决定着气体渗透量，而氧化区域赋予了通道选择性。最后探究了温度和通道长度对气体选择性的影响。

随后研究了双层氧化石墨烯中肩并肩缝隙与层间通道的耦合作用对气体分离性能的影响。本文研究了肩并肩氧化石墨烯片层间狭缝宽度、狭缝相对距离和层间距对 CO_2/N_2 分离性能的影响。研究发现当狭缝宽度为 6.0 \AA 时，肩并肩狭缝和层间共同影响着分离性能。选择性主要由狭缝的尺寸效应决定，层间距主要影响气体渗透通量。当狭缝宽度增加到 8.0 \AA 时，只有层间起作用。当层间距大于 9.0 \AA 时，膜层数对分离性能满足“串联电阻”效应。与此同时，我们对在氧化石墨烯层间吸附的 CO_2 的微观结构进行了分析。对于多层氧化石墨烯薄膜，膜结构与性能间构效关系的揭示对未来膜材料的设计与制备有着重要的指导意义。

关键词： CO_2 ，氧化石墨烯，选择性分离，分子动力学模拟

Molecular Dynamics Simulations of CO₂/N₂ Separation through Two Dimensional Graphene Oxide Membranes

Zheng Xin (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Carbon capture and storage (CCS) technology is one opinion for reducing anthropogenic CO₂ emissions. The captured CO₂ could also be reused in industry. The traditional methods of separation and capture are restricted by the cost and energy consumption, so the efficiency of separation is not satisfactory. The membrane separation has a promise in separating and capturing carbon dioxide due to its environmental friendly and ultra-thin. Graphene oxide has been attracted interests by scholars owe to low-cost and easily-prepared. There are two routes for gas separation. First, they pass through interedge gate to accomplish transmembrane transport. Then, the gas molecules traverse the interlayer space to realize interlayer transporting process. Understanding the migration behavior of gas molecule in these channels is crucial to comprehend the separation process, mechanism, and improving separation performance.

The molecular dynamics simulation was adopted in our work to study the behavior of gas molecules. Our aim is to reveal gas separation mechanism from microcosmic perspective and the structure-function relationship between membrane structure and separation performance.

First, in this study, MD simulations were conducted to investigate the permeability and selectivity of CO₂/N₂ passing through an interlayer channel of GO membrane ($d = 7.3 \text{ \AA}$, $R_{O/C} = 30\%$). The GO exhibits excellent performance. CO₂ molecule could pass through the channel continuously, but N₂ could not. The preferential adsorption of CO₂ because of the modified groups was found to be responsible for the high selectivity and large permeability of CO₂ over N₂. The effects of oxidization degree and interlayer spacing were also investigated, and the high oxidization degree endows the channel with high selectivity and low

permeability; meanwhile, the large interlayer spacing allows the channel to have large permeability and low selectivity. Furthermore, the channel length and temperature were found to be another factor influencing the gas transport performance.

Next, the effects of membrane configurational parameters on the gas separation and mechanisms about CO₂/N₂ selective separation of bilayer GO sheets were studied and uncovered through molecular dynamics simulations. We can improve permeability and selectivity for different sizes of slit edge through regulating membrane configurational parameters. For selective smaller opening edge (6.0 Å), a membrane with the fully aligned slits is desirable. Furthermore, enlarging the interlayer space is another good choice. The small opening edge is the primary factor of selectivity, and permeations are due to both the width of slit edge and interlayer space. For the bigger opening edge (8.0 Å), which has lost selectivity itself, we can increase nanoslit offset to achieve well separation performance. The improved performances owe to the selectivity of long interlayer channel which gas molecules have to pass through. These results and findings are of great significance for the development of GO-based membrane.

Keywords: CO₂, graphene oxide, selective separation, molecular dynamics simulation

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 CO ₂ /N ₂ 的选择性分离技术.....	3
1.2.1 传统捕获分离方法.....	3
1.2.2 膜分离技术.....	4
1.3 氧化石墨烯简介.....	7
1.3.1 合成方法.....	8
1.3.2 氧化石墨烯结构.....	8
1.3.3 氧化石墨烯分离膜的结构特点.....	10
1.4 氧化石墨烯薄膜气体分离的研究现状.....	10
1.4.1 实验研究现状.....	10
1.4.2 分子模拟领域研究现状.....	13
1.5 本文的研究思路及内容.....	14
第二章 分子动力学模拟方法概述.....	16
2.1 计算机模拟介绍.....	16
2.2 分子力学.....	16
2.3 分子动力学简介.....	16
2.3.1 周期性边界条件、最近镜像及截断半径.....	17
2.3.2 系综.....	18
2.3.3 OPLS - AA 力场 (Optimized Potentials for Liquid Simulations-all atom).....	19
第三章 GO 层间通道分离 CO ₂ /N ₂ 的机制研究.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 模型方法.....	21
3.2.1 模型构建.....	21
3.2.2 模拟细节.....	22
3.3 结果与讨论.....	23
3.3.1 选择性分离机理研究.....	23

3.3.2 氧化度以及层间距对 CO ₂ /N ₂ 选择性分离的影响	26
3.3.3 层间通道长度对分离的影响研究	28
3.3.4 温度对气体选择性分离的研究	29
3.4 本章小结	29
第四章 GO 跨膜分离 CO ₂ /N ₂ 的构效关系研究	31
4.1 引言	31
4.2 模型方法	31
4.2.1 模型构建	31
4.2.2 模拟细节	32
4.3 结果与讨论	32
4.3.1 GO 狭缝宽度对 CO ₂ /N ₂ 分离的规律研究	32
4.3.2 GO 狭缝宽度、相对距离和层间距对 CO ₂ /N ₂ 分离的影响	34
4.3.3 双层 GO 膜的渗透、选择性	36
4.3.4 层间二氧化碳的微观吸附结构	38
4.4 本章小结	40
结 论	41
参考文献	43
攻读硕士学位期间取得的学术成果	53
致 谢	54

第一章 绪论

1.1 研究背景

近年来，随着大气中人为二氧化碳排放急剧增加，全球变暖和气候变化成为人们最关注的环境问题^[1-3]。从1970到2004年，CO₂排放量以每年80%的增长速率逐年增加。其中86%的排放量来自于常规化石能源的燃放。如何高效的实现二氧化碳的封存、捕获及再利用对能源环境方面有着重要的价值^[4]。超临界二氧化碳在三次采油（EOR）中的应用越来越引起人们的关注。在提高煤层气开发(ECBM)的过程中^[5]，二氧化碳也在逐渐扮演者重要角色。对于这些不可再生能源，我们应该时刻保持着能源危机意识。

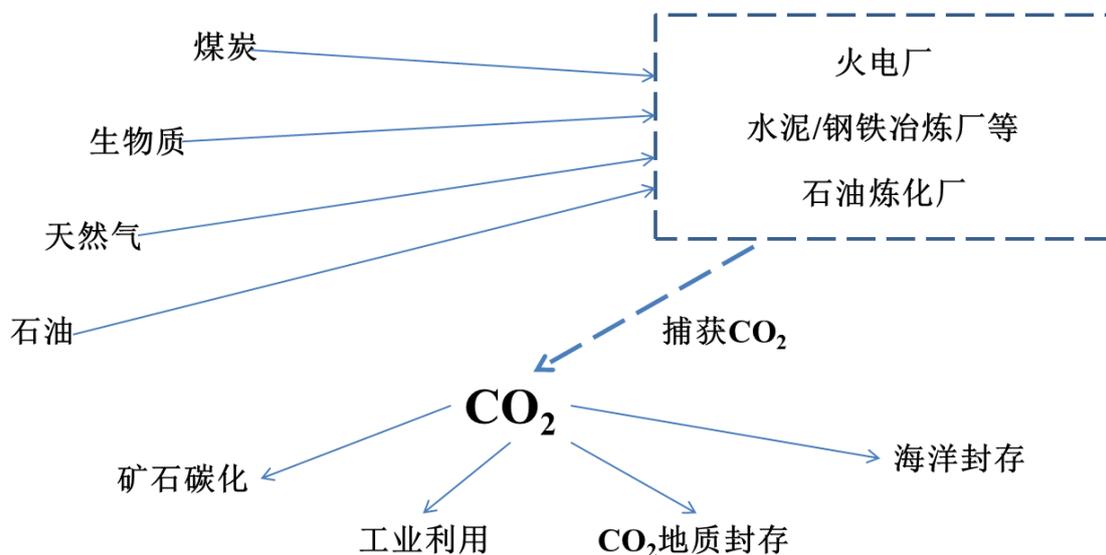


图 1-1 二氧化碳捕获与封存技术示意图^[5]

Fig. 1-1 The schematic diagram of CO₂ capture and sequestration

面对这些棘手问题。科学家们提出了许多的解决办法，其中以分离膜技术为代表的解决方案，引起了广泛地关注和重视^[6-12]。与传统的分离方法相比，膜分离是一种节能的，环境友好型的分离工艺，具有操作空间较小，而且可以连续进行分离操作，不需要相分离的一种方式^[13]。一种理想的膜分离材料可以实现高通量、高选择性，并且通过控制孔大小和形状来提高分离稳定性^[14-20]。此外，减少分离膜厚度对最大化分离量，提高生产量和提升分离性能有着重要的影响^[21]。

聚合物和无机膜材料在过去几十年一直是人们研究和发展的方向^[22, 23]。但是

二者都会在分离量和选择性分离比这一平衡关系上，乃至制备成本上受到制约^[24]。近年来，有着良好纳米通道结构的材料，比如沸石、金属有机骨架材料和碳材料，在推动膜材料发展中起着重要的作用，这主要归功于它们优良的分选性能和稳定的分选过程^[25]。其中碳纳米管被认为是最可能替代传统膜材料之一。其特殊的以为纳米通道可为分子提供快速的运移通道，再加上自身超强的力学强度。然而，由于一些技术的限制（高成本、制备 CNT 阵列比较困难，产量低），CNT 基材料仍被限制在实验室研究中^[26]。除了碳纳米管这类一维材料外，二维材料的出现，在膜材料领域也是倍受关注。二维石墨烯及其衍生物的出现为发展一系列性能优良的分选膜提供了一个契机。石墨烯基材料包括石墨烯、氧化石墨烯和化学修饰石墨烯等。单原子层厚度及几乎无表面阻力的性质可以使得膜材料实现最小的传输阻力和最大的渗透流量^[27, 28]。此外，杰出的力学强度，化学惰性和制备经济性允许石墨烯基膜能够被广泛的用在实际应用中^[29]。

石墨烯是不允许任何原子通过的。因为苯环的电子云密度较大，即使是最小的原子也都被它阻隔开来了^[30]。因此，人们通过在表面打孔来实现气体、离子和液体的分选。虽然分选性能不错，但是大规模造孔和应用仍具挑战性^[31, 32]。石墨烯尤其是氧化石墨烯(GO)能够通过抽滤和涂覆方法组装成层结构^[33-35]。为小分子提供了快速选择性的二维纳米通道。Geim 等人^[33]开创性的工作发现微米级厚度的 GO 膜对水具有选择性。水可以“无阻力”的通过多层氧化石墨烯，而其它液体、气体则无法通过。随后，Kim 和 Li 等人证实纳米级厚度的堆垛氧化石墨烯薄膜可以很好的实现气体选择性分选^[34, 35]。这在很大程度上启发并开拓了氧化石墨烯在气体分选中的应用。

如果膜的堆垛结构能够合理控制，GO 膜可以被很好的用在气体分选中^[36]。除了单层的石墨烯，石墨烯与聚合物及无机物的结合作为一种提升选择性分选的方法也取得了重要的进展^[32, 22]。不同方法制备的氧化石墨烯基膜有着不同的孔大小和形状分布，分子运移扩散的路径也不一样。这使得它们在压力驱动分选中可用在不同的分选过程中（超滤、纳滤、反渗透、正渗透），渗透蒸发和气体分选。了解物质分选过程对认识事物的本质有着重要的意义，当研究尺度达到纳米级时，通过实验观察分选过程有着很大的困难。分子模拟技术为观察气体分子分选过程提供了一种全新的方法^[37]。而且通过分子模拟技术还可以从微观角度上揭示物质分选的微观机理。明白膜结构与分选性能的相互关系，最终达到模拟解释实验现象并最终实现指导实验的目的。

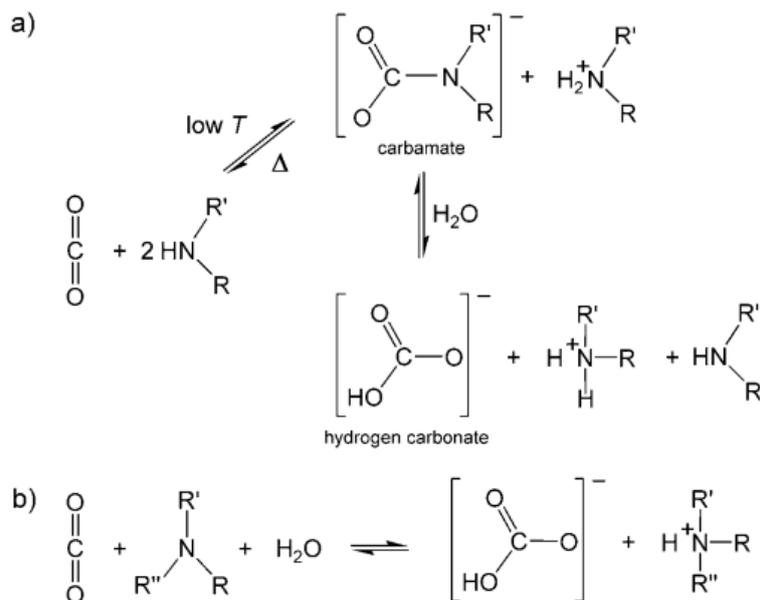


图 1-3 有机胺溶液吸附 CO₂ 的三步反应过程

Fig. 1-3 Three step reaction process of adsorption CO₂ within organic amine solution

在物理吸附材料中，沸石等多孔材料是最常用的 CO₂ 捕获材料。一般在高压情况下 (> 2bar)，有益于气体吸附。研究表明在有水汽存在的情况下会大幅度降低气体捕获效率，因此常在高温下 (300℃) 进行操作。此外，沸石等多孔材料的回收再利用成本也是它被广泛应用的一大优势。实验及理论表明，沸石的 CO₂ 吸附等温线呈线性，这就意味着它可以作为烟道气中 CO₂ 捕获的优异材料。然而，线性等温线表明吸附剂与吸附质间为弱的相互作用，那么高 CO₂ / N₂ 选择性就很难实现。通过降低 SiO₂/Al₂O₃ 比可以提高沸石的吸附能力，并且沸石中的阳离子会促进与 CO₂ 的静电吸引力。这些结果表明该材料可被用在变压吸附过程中，但是他们的回收再利用要消耗较多的能量。

活性炭及木炭对二氧化碳的吸附捕获主要停留在高压阶段。相对沸石多孔材料来说，它们价格便宜，并且对湿度不敏感。最近的研究发现，活性炭和木炭在低压下 (<1bar)，展示出了较好的 CO₂ / N₂ 吸附选择性（纯组分的吸附能力的比率）。增加压强会降低它们的选择性。一般来说，碳质捕获剂对 CO₂ / N₂ 选择性和吸附量都无法满足工业烟道气中对 CO₂ 的后处理要求。倒是在 CO₂ 前处理中，活性炭却表现出了一定的优势。

1.2.2 膜分离技术

18 世纪中叶，Nollet 发现猪膀胱可以分离乙醇和水。这是人类有史以来首次发现膜渗透现象。与传统气体分离捕获方法相比，膜分离具备低能耗、环境友好型、占用空间

小、可以连续操作的优点。理想的膜材料应该同时保证较高的气体分离选择性、渗透量和膜稳定性。此外，减小膜厚度对提升气体通量有着至关重要的作用。

膜分离有着许多应用优势。在 2002 年，分离膜国际会议上，特别委员会做了分离膜需求及展望的报告，并罗列了一下膜优点。

1. 分离过程不发生相变化，也无需添加剂。
2. 分离设备较小，操作简便。
3. 分离装置模块化、易于扩展。
4. 便于提高原材料的使用率，也利于回收副产物。

聚合物和无机物膜发展较成熟，但是它们或者受选择性、渗透性平衡限制，或者制备成本较高。

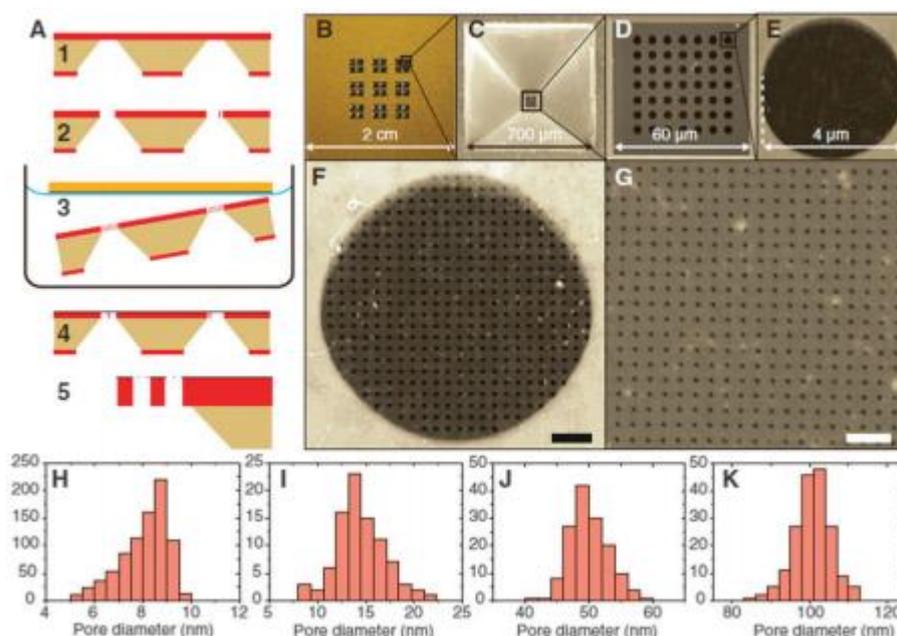


图 1-4 石墨烯多孔膜的制备及孔径分布图^[39]

Fig. 1-4 Membrane fabrication and diameter distribution.

自从 2004 年 Geim 发现石墨烯以来，由于其优异的热、电、力学性质，受到了人们广泛的关注^[40]。人们通过在石墨烯上打孔，进而发现多孔石墨烯在气体分离净化方面也有着重要的应用前景。二维多孔层因为其超薄的厚度可作为理想的分离膜。石墨烯由于其高机械强度、化学稳定性和内在致密性，具备成为良好分离膜的潜质（如果可以精确打孔）^[41, 42]。Kemal Celebi 等人采用 CVD 制备膜方法制备石墨烯膜，通过不同聚集离子束在 SiN 基底上的石墨烯上打不同尺寸可控的孔，制备需要的高密度膜。研究表明

在双层打孔石墨烯中有百万孔隙，且直径介于 10 纳米和 1 微米。传输速率可用 2d 运输理论成功预测。归因于它的原子层厚度,这些多孔石墨烯膜在气体,液体和水蒸气渗透方面的性能远远超过常用膜材料。石墨烯的出现为气体分离提供了机遇，但是打孔方法不成熟，成本高。如何控制孔大小、制备出高孔径密度的薄膜仍是一个巨大的挑战^[43, 44]。

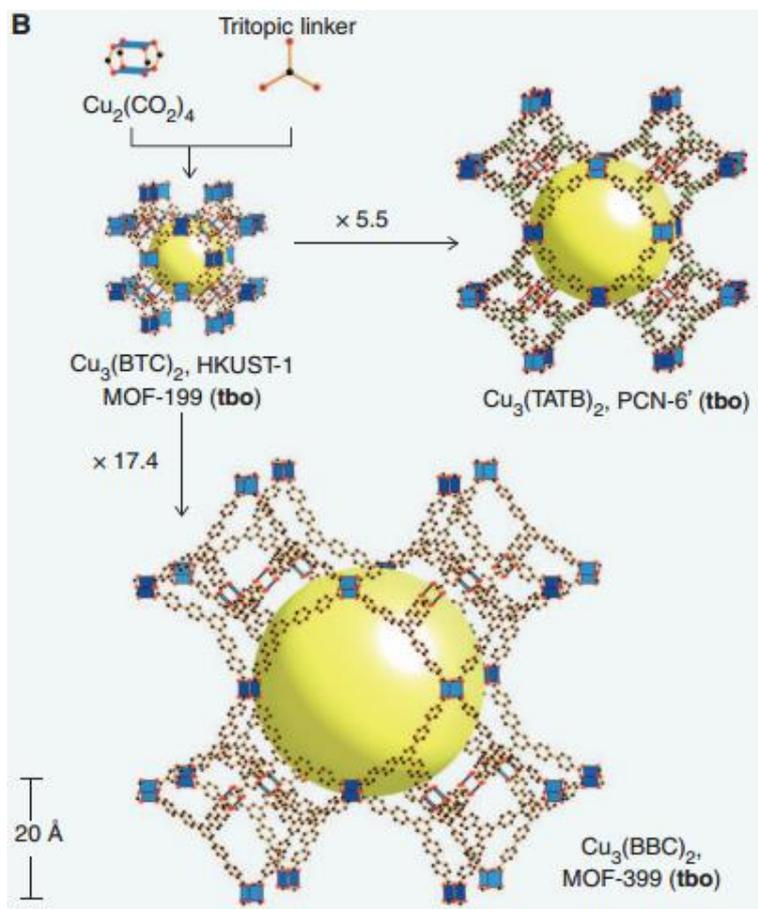


图 1-5 通过单体连接形成空间网状金属有机框架化合物^[45]

Fig. 1-5 The isorecticular (maintaining same topology) expansion of archetypical metal-organic frameworks resulting from discrete combined with tri - organic linkers to obtain MOFs in tbo nets

金属有机框架材料 (MOF) 是由无机金属离子和有机连接体之间强的配位键形成的配位聚合物。各成分的尺寸、构型、大小都可以灵活调节。因此，在过去的十几年里，有超过 20000 多种不同的 MOF 材料被报道出来。有机单体大多是多体有机羧酸盐，它们与金属单元连接，进而架构成高孔隙率 MOF 结构。MOF 的比表面积一般介于 1000 到 10,000 m^2/g 之间，这远远超过了传统的沸石、多孔碳等材料。这也使得 MOF 成为了分离捕获 CO_2 的优良材料。氧化石墨烯作为石墨烯的一种衍生物，制备价格低廉，工艺简单^[46]，可作为石墨烯气体分离良好的替代物。

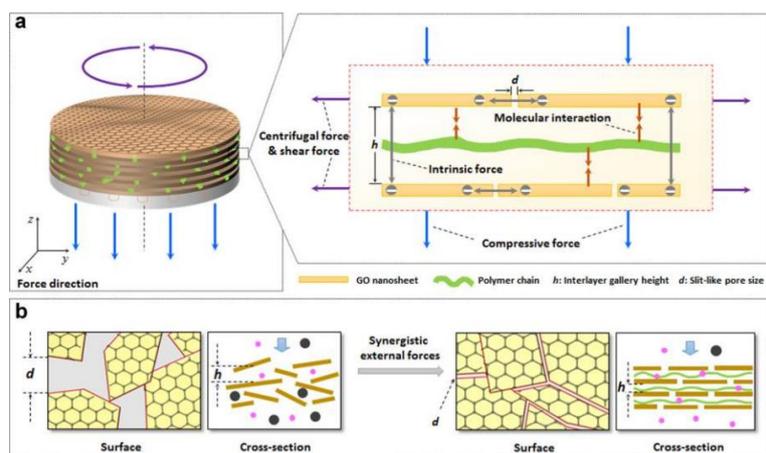


图 1-6 二维 GO 通道的设计与构建示意图 (a) 外力驱动二维通道的构建 (b) 外力诱导无序膜结构 (左)向有序机构转变(右)^[47]

Fig. 1-6 Design and construction of 2D channels. (a) External force driven assembly approach for fabricating 2D channels. (b) Hypothetical evolution of surface and cross section of GO-assembled 2D channels from intrinsic force induced disordered structure (left) to highly ordered lamellar structures (right) driven by introduced synergistic external forces.

1.3 氧化石墨烯简介

氧化石墨烯薄片是石墨粉未经化学氧化及剥离后的产物，作为一种单原子层厚度的二维纳米材料，它可以随时在横向尺寸上扩展到数十微米。通过真空抽滤法方法，由微米尺寸大小的氧化石墨烯薄片所组装成的 GO 膜片展示出了独特的性质。杰出的力学性能和良好的弹性使得 GO 成了海水淡化和气体分离的理想材料^[48-52]。在气体分离或海水淡化过程中，气体分子和离子在膜材料中的流通快慢对物质分离是很重要的。然而，由于氧化石墨烯具有单原子层厚度，它作为一种典型的二维材料，具有优良的力学强度和弹性，并且在溶液中容易大量制得。因此，氧化石墨烯作为膜材料在物质分离中有着重要的应用价值^[13, 7]。

然而，通过在这些膜扩散所得的渗透量仍不足与商业的超滤膜竞争。Qiu 等人通过热处理 GO 形成褶皱，这些在层间的众多的微小褶皱可以明显的提升 $45 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 通量。这就表明这些明确的通道利于提升 GO 膜的分离性能。对于氧化石墨烯膜的孔大小的控制，现在已经有了一些突破，然而仍然急需提升 GO 薄膜的设计、组装和制备工艺，以求获得更好选择性，更大通量，稳定性更好的分离膜，用以满足日益增长的生活、工业需求。值得注意的是氧化石墨烯膜的分离性能受膜上氧化官能团物化性质制约着，调控氧化官能团种类及数目和分布可以影响膜的分离性能。

1.3.1 合成方法

实验中常用 Hummers 法制备氧化石墨烯^[53,54]。其制备过程的时效性相对较好而且制备过程比较安全。石墨粉末经过浓硫酸、高锰酸钾强氧化之后，得到边缘有衍生羧酸基及在平面上主要为酚羟基和环氧基团的氧化石墨薄片，此氧化石墨薄片层可以经超声或高剪切剧烈搅拌可剥离为氧化石墨烯，并在水中形成稳定、浅棕黄色的单层氧化石墨烯悬浮液。由于共轭网络受到严重的官能化，氧化石墨烯薄片具有绝缘的特质。经还原处理可进行部分还原，得到化学修饰的石墨烯薄片。虽然最后得到的石墨烯产物或还原氧化石墨烯都具有较多的缺陷，导致其导电性不如原始的石墨烯，不过这个氧化-剥离-还原的制备流程可有效地让不可溶的石墨粉末在水中变得可加工，这为制作还原氧化石墨烯提供了一种途径。再考虑到工业生产制备，上述工艺已成为制造石墨烯相关材料极具吸引力的工艺过程。

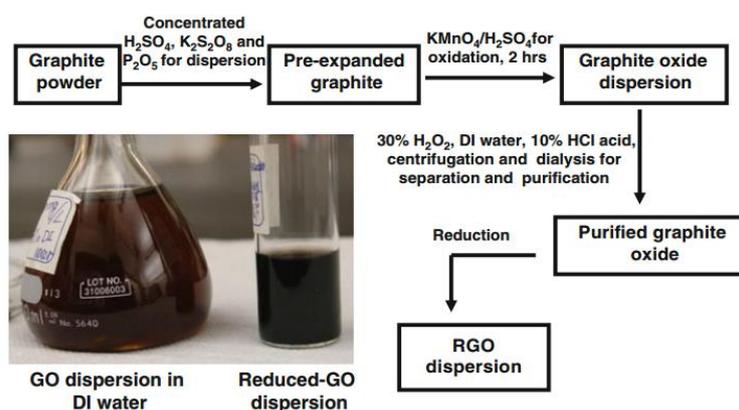


图 1-7 Hummer 法制备氧化石墨烯示意图

Fig. 1-7 Fabrication procedures for GO membranes in hummer method

1.3.2 氧化石墨烯结构

关于氧化石墨烯的结构及其所含氧化官能团的种类和分布已经争论了数十年，至今没有其精确的化学结构。在众多模型中，最被广泛接受的是 Lerf-Klinowski 模型^[55,56]。该模型反驳了之前的 GO 是以晶格为基础和单一氧化官能团的结构模型。Lerf 和 Klinowski 从氧化石墨烯的非化学计量原子组成和无定型态的角度进行研究，首次借助固态核磁共振技术以及其它的技术手段，获得了一个被学术界广泛认可的结构模型。氧化石墨烯的二维碳原子网络是由 sp^3 和 sp^2 杂化碳原子共同组成的，与 sp^3 杂化结构碳原子结合的含氧官能团主要由三种基团构成，位于氧化石墨烯面内的环氧基和羟基，以及处于氧化石墨烯片层边界位置处的羧基^[57-60]。氧化石墨烯表面的羟基和环氧基分布具有

一定的相关性，倾向于相邻着并位于正反两面；边缘主要为羧基，并伴有少数羰基 [61]。

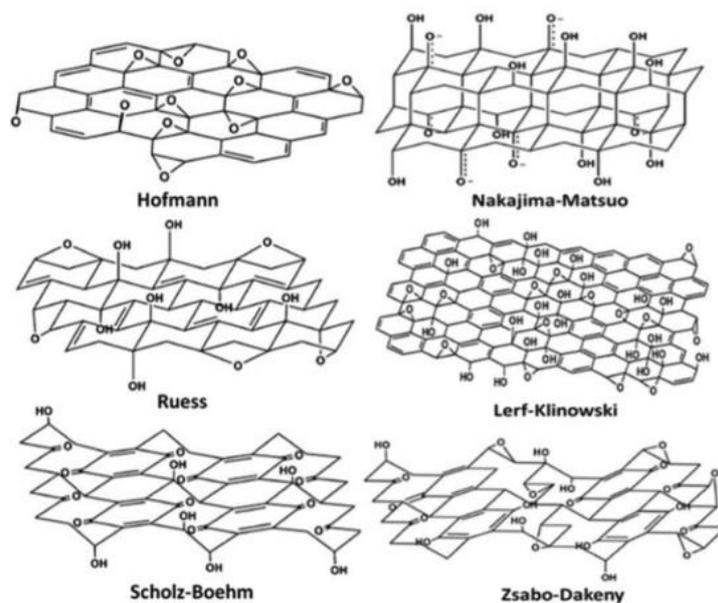


图 1-8 GO 常见结构图

Fig. 1-8 The common supposed structures of GO

由于这些氧化官能团的存在，氧化石墨烯展示出了一系列优良的性质。一方面，它可以稳定的分散在溶液中，并且在没有表面活性剂或稳定剂的前提下形成分散性良好的水溶胶。这就使得我们能够在水溶液中稳定的操控氧化石墨烯，使其更容易组装成膜。另一方面，由于氧化石墨烯边缘羧基的电离，使得这些亚微米尺度的氧化石墨烯片层在水中带负电。此外，由于 $C(sp^3)-O$ 键发生扭曲，那些连有氧化官能团的碳原子 (sp^3) 易于形成无定型区域，导致氧化石墨烯薄膜形成褶皱和结构缺陷 [62]。这为氧化石墨烯片层组装成膜的分子运输提供了主要的运移通道。此外，氧化官能团还提供了一些反应位点，用以发展一系列能显著提升分离性能的功能化氧化石墨烯材料。

由于羧基和酚羟基的电离，在溶液中，GO 片层往往带负电，单层氧化石墨烯长时间内都不会重叠或褶皱。然而，它们趋向于在边缘处折叠或褶皱抵御压扁成多层膜。一旦 GO 组装成多层薄膜，单层的片层就交联到一起，形成了具有较强力学性能的材料 [63, 64]。同时制备的膜可以很容易的覆在其它基底上。

真空过滤是用来制备 GO 薄膜最通用和最直接的方法。真空抽吸会使片层压缩，这使得 GO 片层间紧密有序的排在一起，实现了结构的高度交联化。因为层间相互作用力主要是静电力、范德瓦尔斯力和氢键作用，并没有键键作用，因此并不会改变 GO 片层的物化性。GO 膜的厚度由氧化石墨烯悬浮液的体积决定。此外，制备的 GO 膜往往会沉积在微孔聚合物膜上，用以优化表面粗糙度和润湿性，已得到均匀的 GO 薄膜。

1.3.3 氧化石墨烯分离膜的结构特点

氧化石墨烯分离膜是由若干的单原子层厚度的氧化石墨烯薄片紧密的平行堆垛而成的层状结构分离膜，膜的层间距可以通过氧化石墨烯自身氧化度、嫁接有机分子、水汽含量、和添加纳米颗粒来调控。

氧化石墨烯分离膜的分离通道主要由三部分构成^[65]：

- 1) 氧化石墨烯分离膜中无规则的褶皱结构形成的半圆柱孔道；
- 2) 氧化石墨烯薄片层与层之间的空隙
- 3) 氧化石墨烯薄片中的孔、狭缝等结构缺陷等

以上三种物质传输孔道共同构成了氧化石墨烯分离膜的通道网络。

1.4 氧化石墨烯薄膜气体分离的研究现状

1.4.1 实验研究现状

2012年，Nair 和 Geim 等人^[33]在实验中发现氧化石墨烯薄膜具备良好的封装性能。他们用厚度 0.1-10 mm GO 膜测试了气体（包括 He、H₂、N₂、Ar 等）和有机溶剂（乙醇、丙酮、己烷、癸烷和丙醇）以及水的渗透性。测试结果表明只有水可以无阻碍的通过 GO 薄膜。气体和有机溶剂几乎被薄膜完全阻隔。Nair 等人把这种水汽的高速传输归功于其在层间非氧化区域形成的纳米通道中“无阻力”的运移。这开创了氧化石墨烯薄膜在物质传输领域中的应用。

现在具备微纳尺度孔径（<1nm）的膜材料通常都比较厚。基于现在的膜材料和制膜技术。要想制备出膜厚度低于 20nm 的薄膜，就必须会引入多余的膜缺陷。这就会大大的降低膜的分离性能。2013年，Li 和 Kim 在 Science 杂志上同时报道了氧化石墨烯膜优良的气体分离性能。Li 制备出来了纳米级（1.8nm-18nm）厚度的氧化石墨烯薄膜。混合气体测试结果表明，对于和 H₂/N₂ 的选择性分布高达 3400 和 900。分离性能比目前最先进的微孔分离膜还要高 1-2 个数量级。Kim 发现通过石墨烯和氧化石墨烯间不同的堆垛方式，可以实现良好的气体选择性分离。研究表明气体在 GO 膜中主要有两个扩散路径；一是 GO 膜中的缺陷（空缺陷或裂纹），二是由于片层不规整堆垛而形成的褶皱、波纹状通道等。研究结果表明，在较高相对湿度下，GO 膜可实现较高的 CO₂/ N₂ 选择性。

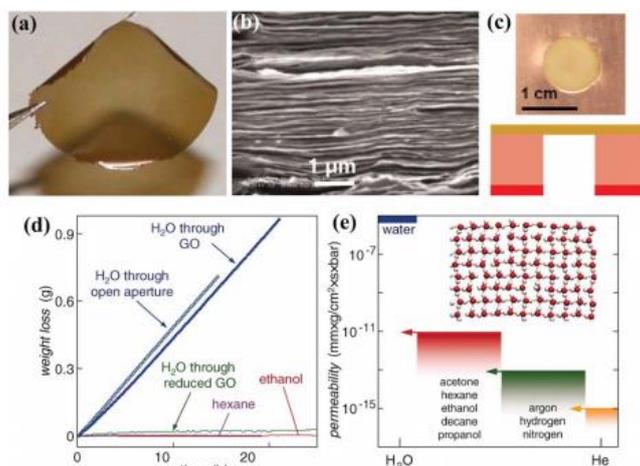


图 1-9 (a) 毫米级厚度的 GO 膜 (b) GO 膜 SEM 横截面图 (c) GO 膜孔通道封装膜示意图 (d) 水蒸气通过 GO 膜渗透量随时间变化示意图 (e) 水及各种气体小分子渗透量^[33]

Fig. 1-9 (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) The model of test (d) Weight loss for a container sealed with a GO film. (e) Permeability of GO paper with respect to water and various small molecules

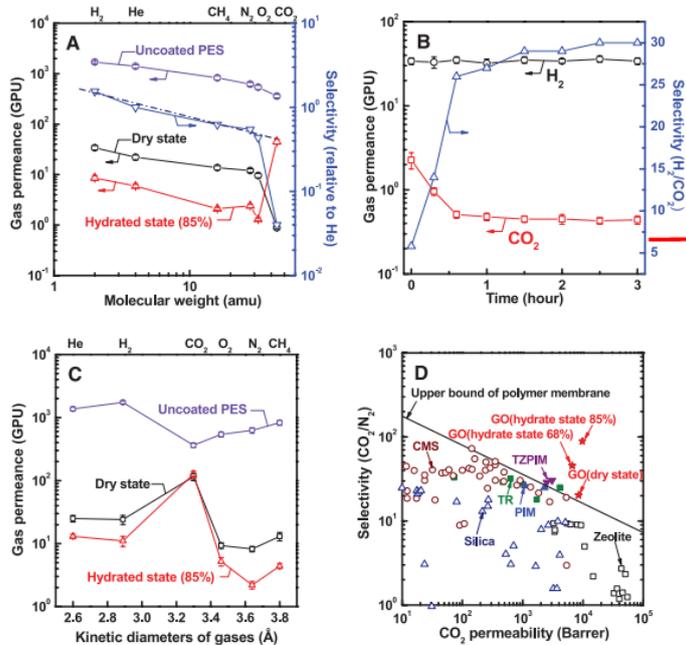


图 1-10 (a) 气体渗透量随分子质量曲线 (b) 类型 1 的 GO 膜中 H₂/CO₂ 选择性分离曲线 (c) 干湿两种环境下气体在类型 2 的 GO 膜中渗透量曲线 (d) 类型 2 的 GO 膜中 CO₂/N₂ 选择性与 CO₂ 渗透量关系曲线图^[34]

Fig. 1-10 (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

2014 年 Jin 等人研究表明通过氧化石墨烯和聚醚嵌段酰胺形成氢键，使得组装成膜的 GO 层间距具有分子筛功能，并且笔直的层间通道大大的缩短了分子迁移的路径。(图

1-10) 具有快速选择性通道的 GO-polymer 具有良好的 CO_2 选择分离性 ($\text{CO}_2/\text{N}_2=91$)。较高的气体分离选择性使得 CO_2 的捕获与封存应用前景更加广阔。

紧接着在 2016 年, Jin 等人^[47]又通过合理控制外力, 诱导无序 GO 片层制备出了具备固定分子通道的二维 (2D) 多层 GO 薄膜。外力既可以调控 GO 片层实现同一平面对接成狭缝孔, 又可以使 GO 片层面对面堆垛成通道。结果表明这种层间距只有 0.4nm 的薄膜具备优良的分子筛功能, 可以同时实现气体的快速传输和分离性能。

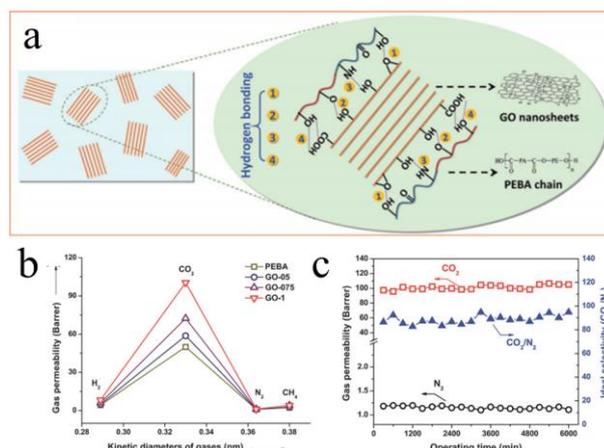


图 1-11 (a) GO 在聚合物溶液环境中通过氢键自组装成多层膜 (b) 不同气体在 GO 膜中的渗透量 (c) CO_2/N_2 在 GO 膜中随测试时间的渗透量和选择性^[66]

Fig. 1-11 (a) Schematic representation of the assembly of GO nanosheets in polymeric environment based on hydrogen bonds formed between different groups on GO and the PEBA chain (b) permeabilities of H_2 , CO_2 , N_2 , and CH_4 (c) long-term operation test of CO_2/N_2 for GO-1 membrane

值得注意的是层间距对湿度比较敏感。对于完全润湿的 GO 膜, 据 XRD 分析可知, 其层间距可以扩展超过 1nm。然而这时膜质地较脆, 在测试气体通过时不能承载较高的外加压强。我们还需要更多的研究来证明在干湿两种状态下, 层间距的改变是否会对各种气体的扩散运移有影响。最近, 事实上, 跨膜压对气体能否通过薄的 GO 膜起着重要的作用。换句话说, 如果跨膜压足够大, 以至于它可以允许气体克服在孔位置入口处、孔通道高的能量势垒, 那么其它气体也就可以透过 GO 膜。气体分离测试结果表明: 通过克努森扩散的气体运移由 GO 膜的有效孔大小及气体分子的自由程决定。如预期所料, 不同气体透过干燥的 GO 膜的速率与其本身的分子量大小有关, 只有 CO_2 例外。这是因为 CO_2 中的两个极性 C-O 键能和极性官能团作用, 特别是 GO 膜边缘处的羧基, 导致阻滞 CO_2 在纳米孔道中的迁移。然而, 当湿度或制备工艺改变时, GO 膜变得利于 CO_2 透过, 而阻碍其它气体通过, 实现了很好的 CO_2 对其他气体的选择性分离。在这种情形下, GO 膜对 CO_2 的分离性能明显高于传统的聚合物膜, 包括热重排聚合物膜 (TR),

本征微孔聚合物膜（PIM）以及无机膜。此外，Li 课题组证实通过一种可重复方法制备的厚度为 1.8nm 的 GO 膜可以实现很好的 H₂ 对 CO₂（N₂）选择性。

1.4.2 分子模拟领域研究现状

纵然许多实验已经证明了氧化石墨烯在物质传输、分离方面的巨大潜力^[67-72]。但是针对传输、分离的微观现象和微观机制并不能得到清晰解释。分子模拟技术在微观领域有着独特的优点。针对气体分子在 GO 膜中的传输现象及机理，许多研究者利用分子模拟技术做了许多工作。清华大学 Xu 课题组在氧化石墨烯的基础理论方面做了巨大的贡献。Xu 等人分布就 GO 的润湿性^[73]、水渗透性^[74, 75]、气体渗透选择性^[76]进行了研究。通过调节氧化度分布可以改变水滴的润湿性。氧化官能团对水的订扎作用会限制水的渗透。通过构建不同区域的氧化石墨烯通道，Xu 等人发现水在非氧化区域有着较快的流速，但是周边的氧化官能团会通过氢键等对水分子起到订扎作用，这会在一定程度上限制水的渗透量（图 1-12 a）。这也就意味着像 H₂、N₂ 等非极性气体，由于它们与 GO 表面弱的相互作用，其在 GO 通道中的渗流传输会畅通无阻。对于气体分子，Xu 等人从扩散系数方面入手通过研究多种气体在 GO 通道中的扩散系数，从而揭示了气体分离机制。通过对比进而发现，调节层间距及化学官能团修饰可以实现较高的选择性分离。

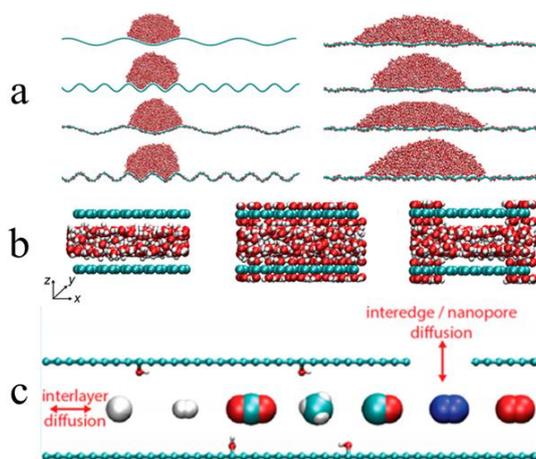


图 1-12 (a) 在不同氧化石墨烯表面水滴的润湿行为(b) 水在石墨烯、氧化石墨烯间的受限结构(c) 不同气体在氧化石墨烯层间的扩散性

Fig.1-12 (a) Simulation snapshots of a water droplet on wrinkled graphene (b) Atomic structures of water molecules confined between graphene and GO sheets (c) The diffusion of gases in graphene oxide

Kim 等人^[77]研究了 CO₂, CH₄, N₂ 和 H₂ 气体在 GO 层间有无水环境下的插层现象。干燥情况下，只有 CO₂ 可以出现插层现象。有水情况下，气体都可以实现插层，但是

CO₂ 的插层量会大大增加。插层量的差别可以为气体选择性分离提供一种设计思路。Yang 等人^[78]研究了层间 GO 的通水阻盐机理，表面摩擦为 GO 提供了很高的表面能，使得 GO 产生褶皱，褶皱的出现使得层间水变得无序、松弛，抑制了水的渗透。盐离子由于其较大的水合半径，再加上其余表面强的相互作用，因此无法通过 GO 层间通道。Muscatello 等人^[79]通过非平衡分子动力学方法研究了水在多层石墨烯间的渗透机理并研究了结构参数对其渗透量的影响。结果表明水并未像文献中报道出的以形成氢键链的方式渗透，而是在层间以完全混合式的方式渗透。Grossman 等人^[80]研究了多层石墨烯对海水淡化的影响。通过各结构参数对分离性能的影响规律，揭示了多层石墨烯膜分离盐水的构效关系，并从自由能角度，揭示了海水淡化的机制。

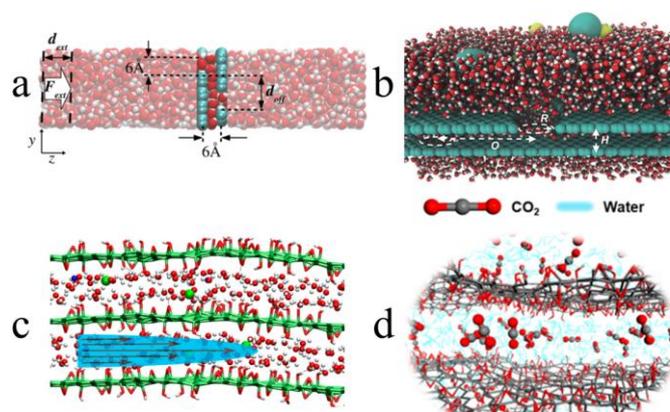


图 1-13 (a) 水在多层石墨烯间的渗流 (b) 双层石墨烯的海水淡化 (c) 氧化石墨烯层间海水淡化 (d) 氧化石墨烯层间的气体插层现象

Fig.1-13 (a) Geometry of the double-sheet system for water transfusion (b) Bilayer membrane with nanopore radius for desalination (c) desalination between graphene oxide (d) Intercalation phenomena of gas molecules in the interlayer of graphene oxide

1.5 本文的研究思路及内容

基于上述实验及分子模拟理论在 GO 海水淡化、气体分离中的研究现状。气体 (CO₂/N₂) 在多层氧化石墨烯薄膜中的分离机制仍不清晰。虽然实验给出了一些机理猜测，Xu 等人^[76]也从气体分子扩散角度给予了机理解释。但是并不能很好的揭示气体分离机制和 GO 膜-分离性能之间的构型关系。因此本文利用分子模拟计算，通过构建 GO 层间通道和多层 GO 膜复合通道模型，分别就 CO₂/N₂ 在 GO 膜中的分离机理和 GO 膜结构与分离性能间的构效关系进行分析研究。

通过构建层间 GO 孔道，利用非平衡动力学方法，从气体吸附和气体层间微观运移

路径等角度研究 CO_2/N_2 通过 GO 层间通道的分离机理。研究发现 CO_2 与 GO 膜表面的吸附强度远大于 N_2 ，这使得 CO_2 优先进入孔道。进入 GO 孔道中的 CO_2 面对层间三种微观孔道类型时（非氧化通道，氧化通道，半氧化通道），优先选择非氧化和半氧化区域通道。由于氧化区域通道间过小的可通过层间距，导致 CO_2 、 N_2 无法从此区域通道通过。前两者通道赋予了气体的渗透性，后者为 CO_2/N_2 提供了选择性。紧接着分析了气体渗透性和选择性随 GO 氧化度、GO 膜长度及层间距变化的规律。并对外界环境温度对分离性能的影响进行了研究。

最后，通过构建狭缝和层间通道并存的多层复合 GO 膜结构，利用平衡分子动力学方法研究了狭缝宽度、狭缝相对距离和层间距对分离性能的影响。并从气体在 GO 层间吸附势和尺寸效应的角度分析了影响构效关系的微观机制。最后对气体在层间的微观吸附形态进行了分析。

第二章 分子动力学模拟方法概述

2.1 计算机模拟介绍

2013 年，诺贝尔化学奖授予了美国三位科学家 Martin Karplus, Michael Levitt 和 Arieh Warshel。获奖理由是“为复杂化学系统创立了多尺度模型”。这足以彰显计算机模拟技术在当今以及对未来科技发展的重要性。化学反应是瞬间发生的。在不到毫秒的时间里，电子从一个原子核跳向另一个原子核。经典化学很难捕捉到这一瞬间；用实验方法来记录化学过程中的每一步是不可能办到的^[37]。同样对于气体分离的微观过程，常规实验方法很难追踪。理论计算化学为整个材料物理与化学的发展提供了强有力的理论支撑和科学指导。随着计算机软件和硬件水平的提高，我们可以利用计算机模拟技术来解释实验现象和结果，从分子微观层次上深入的了解各种物化现象和性质。甚至对一些宏观体系的热力学和动力学性质进行模拟和预测。这在很大程度上减少了实验的成本和时间。计算材料学已经成为了材料物化性质、生物化学工程、理论研究的重要手段。通过数字可视化手段，我们可以更清晰、直观的了解微观世界的样子。

2.2 分子力学

分子力学 (molecular mechanism) 方法起源于 1970 年左右，主要依据经典力学的分子力场 (force field) 计算方法。它的建立基于两大根本假设：一、Born-Oppenheimer 近似。二、体系中原子和分子的运动服从经典力学^[81]。也就是粒子的能级光谱不是分立的，而是连续的。体系的运动服从牛顿运动规律，而不是薛定谔方程。根据体系适用的力场计算体系中各分子间可能存在的各种构象势能。寻找势能最低构象的过程就是能量最小化过程。

2.3 分子动力学简介

分子动力学模拟 (molecular dynamics simulation) 方法，简称 MD，是目前计算较庞大复杂体系的方法。Alder 和 Wainwright 在 1957 年首次报道了世界上第一例分子动力学模拟^[82]。自从 1970 年以来，由于分子力学的迅速发展，科学家们系统的建立了许多适用于金属、聚合物、生物化学分子体系和非金属材料的力场，使得计算复杂体系的结

构、光谱性质和热力学的能力及准确性大大提高。分子动力学模拟的基本原理就是结合力场并利用经典牛顿力学第二定律求解盒子体系中各粒子每时每刻的速度、坐标。直到体系到达稳定状态，然后根据统计力学计算体系的动力学和热力学统计信息。其优点在于系统中粒子的运动有着正确的理论依据，计算精确性较高，并可广泛地适用于各种系统及各类特性的讨论中。

2.3.1 周期性边界条件、最近镜像及截断半径

在模拟计算过程中，为了使盒子系统的密度维持恒定，通常采用周期性边界条件（periodic boundary condition）。图 1a 中表示粒子在二维周期性系统中的排列顺序及移动方向。图中位于中央的部分表示所模拟的盒子，该系统周围的盒子与所研究盒子具有完全一样的排列顺序和运动，我们把它称为周期性镜像系统（periodic mirror image）。当所研究系统中有任一粒子跑出盒子，那么一定有一粒子会从盒子外部以相对方向进入所研究盒子内。（见图 1a 中的粒子 2）这样的限制条件使得系统中粒子数维持恒定，密度保持不变，符合实际情况。计算系统中的分子间作用力时，常采用最近镜像方法。（nearest mirror image）（图 1b）计算分子 1 和 3 之间的相互作用力，是取与分子 1 和其最近的距离镜像分子 3。正因为在此计算方法中采用了最近镜像的理念。为了避免因重复计算粒子所受的力导致错误结果的出现，因此在此我们需要引入截断半径 r_c （cut-off radius）。当 $r > r_c$ 时，分子间势能已经非常接近于零，这表示分子间相互作用力，即范德瓦尔斯力可以忽略不计。所以在模拟实际分子动力学过程中，如果分子间的距离 r 大于截断半径 r_c ，我们就将它们之间的相互作用视为零。

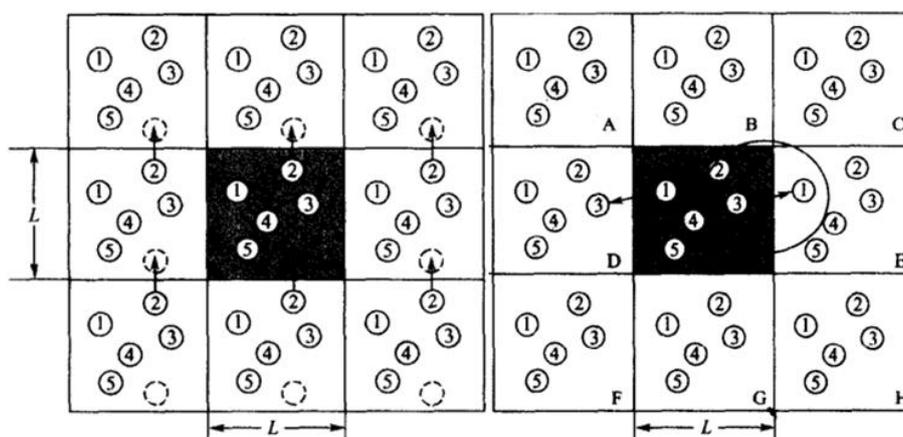


图 2-1. (a) 二维周期性系统中的粒子排序与移动 (b) 粒子的最近影像^[81]

Fig. 2-1 (a) The sorting and motion of particle in two dimensional periodic systems (b) Nearest mirror image of partical

2.3.2 系综

基于统计力学，系统的宏观性质代表其中统计平均的量子态，所以建立一个宏观整体性质的计算系统以反映其力学性质。系综即所采集的系统中，各个体系宏观性质相同，且微观性质存在差异的体系组合，体系涵盖了所有微观状态的概念性工具。在统计力学观点中，物质的宏观性质是系综中所有量子态的统计平均值的宏观表现。系综(ensemble)定义：由宏观性质完全相同而微观性质有所不同的大量体系所组成的集合体，即一个系综是系统的全部微观态的总和，系综是一个概念工具。分子动力学模拟中常用系综主要分为以下 4 类：

(1) 微正则系综(microcanonical ensemble, NVE)

微正则系综是保持体系中粒子数目、体积和能量不变，从而形成一个孤立保守的统计系综。模拟中可以直接保持体积和粒子数不变，且模拟中不涉及体积和粒子数的涨落,初始时刻就对二者赋予了数值。而总能量的控制通常借助改变动能的贡献，即限定速度标度来实现。

(2) 正则系综(canonical ensemble, NVT)

正则系统是保持体系中粒子数目、体积和温度恒定，是一个能量涨落的开放体系。在实际运用中，一般更注重温度而不是能量，因此 NVT 系统实际运用较多。NVT 系综中控制温度是关键，控温方法早期采用对粒子动能调节进而实现对温度控制，即速度标定法 (velocity scaling)；当前多采用热浴偶合法 (heatbath coupling)，即通过体系与外部的热浴相耦合维持设定温度恒定。常见的温度控制法有：Berendsen 控温法、Andersen 控温法、Nosé控温法和 Nosé-Hoover 控温方法等。

(3) 恒压恒焓系综(constant pressure and enthalpy ensemble, NPH)

恒压恒焓系综是将体系内的粒子数、压力及焓值保持不变。该系综在动力学模拟中不常用，但是由于该系综引入了压力恒定项，而化学反应等通常发生在恒定压力下，这引起了人们的兴趣，而且其控制恒压方法很容易可以扩展到 NPT 系综。

(4) 恒压恒温系综(constant pressure and temperature ensemble, NPT)

恒压恒温系综是指体系内粒子数、压力及温度保持不变。该系综的温度控制与 NVT 系综可采用一样的方法，而压力控制方法通过调节体积大小来实现，即动态调节模拟盒子在各方向上的尺寸。模拟中常用的压力控制方法有 Andersen 控压法、Berendsen 控压

法和 Parrinello-Rahman 控压法等。

2.3.3 OPLS - AA 力场 (Optimized Potentials for Liquid Simulations-all atom)

1996 年 William L. Jorgensen 开发了 opls - aa 力场, 并首次发在 JACS (Journal of the American Chemical Society) 上^[83]。该立场单独开发了二面角参数和非键参数, 键角和键长参数大都自 AMBER 全原子力场。当时开发这个力场的初衷是用来计算有机液体以及多肽的性质和构象能。但是 Shih 等人^[84]利用 opls - aa 力场研究了氧化石墨烯溶液随 PH 变化的性质, 模拟研究结果可以和实验结果很好的对应起来。随后, 科研者们利用该力场研究了氧化石墨烯的润湿、水流传输和气体分离性质。模拟结果也都得到了很好的验证。这就说明了该力场在氧化石墨烯体系中的准确性。

系统的总能量 $E_{\text{总}}$ 由粒子间的分子间相互作用能和分子自身能量组成, 见式(2 - 1)。

分子间相互作用能又称为非键能, 包括范德瓦尔斯相互作用 (van der Waals interaction) 和静电作用 (electrostatic interaction), 见式(2 - 2)。

$$E_{\text{总}} = E_{\text{nonbonded}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{bonds}} + E_{\text{dihedrals}} \quad (2-1)$$

$$E_{\text{nonbonded}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{ele}} \quad (2-2)$$

$$E_{\text{vdw}} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2-3)$$

$$E_{\text{ele}} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2-4)$$

即, 式(2 - 2)中的 E_{vdw} 是由(12-6) L-J 势表示的范德瓦耳斯 (VDW) 相互作用, E_{ele} 是静电势。式(2 - 3)中, ε_{ij} 和 σ_{ij} 是 LJ 参数。式(2 - 4)中, q 是原子电荷。原子之间的 L-J 交叉相互作用参数遵守 Lorentz-Berthelot 混合法则, 见式(2 - 5)、(2 - 6)。氧化石墨烯及气体分子中各原子的具体 L-J 和电荷参数见第三章表 3-1。

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2-5)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (2-6)$$

$$E_{\text{angles}} = \sum_{\text{angles}} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2-7)$$

其中 k_{θ} 为系数, θ 为实际键角, θ_0 为平衡键角。

$$E_{\text{bonds}} = \sum_{\text{bonds}} k_r (r - r_0)^2 \quad (2-8)$$

其中 k_r 为系数, r 为实际键长, r_0 为平衡键长。

$$E_{dihedrals} = \sum_{dihedrals} \left\{ \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\varphi - \varphi_1)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\varphi - \varphi_2)] \right. \\ \left. + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\varphi - \varphi_3)] + \frac{V_4}{2} [1 - \cos(4\varphi - \varphi_4)] \right\} \quad (2-9)$$

其中 φ 为二面角， V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_4 为傅里叶系数， φ_{1-4} 为相位角。

第三章 GO 层间通道分离 CO₂/N₂ 的机制研究

3.1 引言

随着我国社会经济的快速发展，人们对化石能源的需求日益严重，人为碳排放量的迅速增加同时给社会和自然环境带来了严重的问题^[85, 3, 86]。二氧化碳等温室气体的排放不断加剧着温室效应^[87, 88]，尽快实现低碳经济势在必行。同时二氧化碳在三次采油^[89]、微电子清洁^[90]以及工业萃取^[91]上有着重要的应用。二氧化碳的分离捕获（CCS）是一种有效的降低碳排放、发展低碳经济和减缓温室效应的手段^[92-94]。常规的聚合物、沸石等方法，受成本、易老化和选择-渗透量关系的制约，不能很好的发挥分离捕获性能。因此，发展新型高性能 CO₂/N₂ 分离捕获方法势在必行。

最近，Jin 等人^[95]发现氧化石墨烯层间通道可以有效的分离 CO₂/N₂，这对 CO₂ 的分离捕获有着重要的意义。但是关于其微观分离过程还有着很多盲点。比如：1.在 GO 层间，相对 N₂，为什么 CO₂ 可以优先进入 GO 通道；2.CO₂ 分子在层间是怎样运移的；3.CO₂/N₂ 混合气体在层间的微观分离机制是怎样的。从实验角度很难在分子水平上解释这些现象。为了解决这些疑惑，因此本章中我们利用分子动力学模拟方法研究 CO₂/N₂ 在 GO 层间的微观分离机理，并对 GO 氧化度、长度、层间距以及外界温度对分离性能的影响规律进行了探讨。

3.2 模型方法

3.2.1 模型构建

根据实验分析数据和 Lerf-Klinowski 模型^[96]，羟基、环氧基主要分布在 GO 表面，羧基主要分布在 GO 边缘。本章我们主要研究气体分子在层间的扩散运移，因此忽略 GO 边缘羧基的影响。图 3-1(a)为构建的 GO 模型。GO 的氧化度定义为 $R_{O/C} = N_O/N_C$ 。其中 N_O 为羟基和环氧基中氧原子数目， N_C 为 GO 中碳原子数目。氧化度变化范围从 0-60%。图 3-1(b)为 CO₂、N₂ 分子模型。初始模型如图 3-1(c)所示（29.52 Å × 42.61 Å × 300.00 Å），两层 GO 沿 Y-Z 平面平行放置构成纳米通道，四层石墨烯片层沿垂直于 Z 轴方向放置。为了保持通道畅通，我们删掉 GO 通道两侧石墨烯片层的部分原子。Region 1、2、3 分别代表初始混合气体区域、GO 层间通道区域和真空区域。其中初始混合气

体区域随机放置 80 个 CO₂ 和 N₂。GO 层间距为上下两侧 GO 主框架中碳原子间沿 X 轴的距离。层间距调控范围为 6.3-8.3 Å。

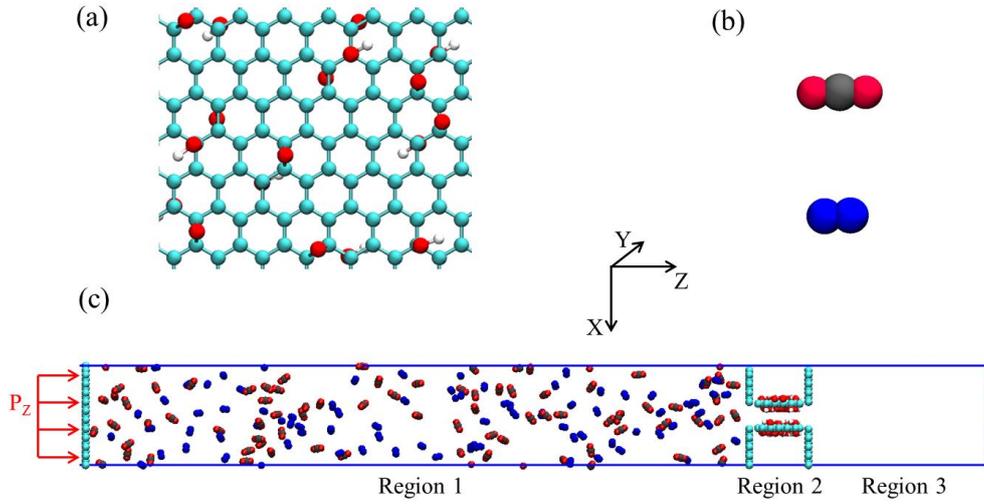


图 3-1 (a) 氧化石墨烯结构图；(b) CO₂ 和 N₂ 分子示意图；(c) 初始模型。氢、氮、碳和氧原子分布用白色、蓝色、青色和红色小球表示

Fig. 3-1 (a) The structure of GO with modified groups of hydroxyl and epoxy; (b) Atomic structures of CO₂ and N₂; (c) Model of built box. Here the white, blue, cyan, and red balls denote the hydrogen, nitrogen, carbon, oxygen, respectively.

表 3-1 氧化石墨烯及气体分子中各原子的 L-J 和电荷参数

Table. 3-1 Parameters for the 12-6 Lennard-Jones potential and partial electric charges used in the simulations

molecule	site	ϵ (kcal/mol)	σ (nm)	q (e)
CO ₂	C	0.05361	2.80	+0.70
	O	0.15686	3.05	-0.35
N ₂	N	0.07148	3.31	0
C(graphene)	C	0.06933	3.3997	0
epoxy	C	0.06933	3.3997	+0.2
C-O-C	O	0.14209	2.90	-0.4
hydroxyl	C	0.06933	3.3997	+0.1966
	O	0.1398	3.166	-0.5260
C-O-H	H	0	0	+0.3294

3.2.2 模拟细节

整个模拟过程，我们采用 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 软件^[97]进行非平衡动力学模拟。VMD (Visual Molecular Dynamics) 可视化

软件进行微观过程可视化观察。对于最左边的石墨烯板，始终保持沿 Z 轴方向恒速度(1.5 Å/ns)运移。对于 GO，我们采用 OPLS-AA 力场^[84]。我们利用 12-6 L - J 势能函数 $4\epsilon_{c-o}[(\sigma_{c-o}/r)^{12} - (\sigma_{c-o}/r)^6]$ 来计算气体以及 GO 间的范德华相互作用力。r 代表两原子间的距离，截断半径为 12.0 Å。PPPM (particle - particle particle - mesh) 算法用来计算原子间的长程库伦力作用，整个模拟体系采用周期性边界条件并采用正则 NVT 系综，Nose-Hoover 控温方法，模拟温度控制在 298K。时间步长选取 1fs，每个模型分别进行 10ns 的分子动力学模拟。具体的 L-J 和电荷参数见表 3-1。

3.3 结果与讨论

3.3.1 选择性分离机理研究

首先，我们选取层间距为 7.3 Å 以及氧化度为 30% 的 GO 作为研究对象。在整个模拟过程中，我们记录了气体分子数目分别在三个区域中随时间的变化过程。从图 3-2(a) 我们可以看出 N₂ 几乎无法通过 GO 层间通道，CO₂ 分子首先进入通道，直至层间饱和后才开始慢慢的进入真空区域。综上结果表明 GO 层间通道可以有效的分离 CO₂ 和 N₂ 混合气体。图 3-2 (b) 为气体分子沿 Z 轴（平行于通道方向）的数密度分布图。其结果也验证了混合气体的分离传输行为。在 R1 区域，N₂ 的数密度略大于 CO₂ 的，但是差别并不大。这说明混合气体区域中 CO₂ 分子数目减小幅度比 N₂ 的大。在 R2 区域 CO₂ 的数密度远大于 N₂，体现了 CO₂ 在 GO 层间致密吸附结果。R3 中，CO₂ 的数密度几乎为零，N₂ 的数密度较高，说明在真空区域 R3 中，已经实现了 CO₂/N₂ 的分离。

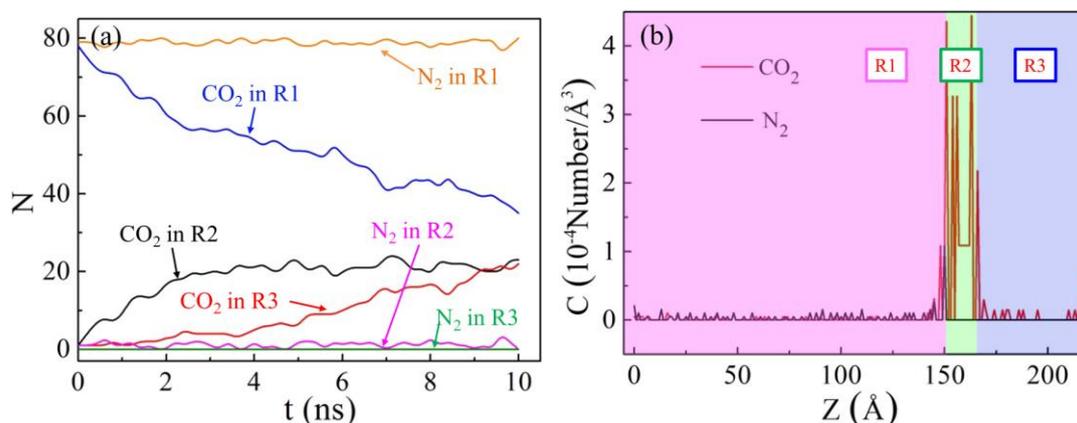


图 3-2 (a) 三腔室中气体分子数目随时间变化曲线图；(b) 气体分子沿平行于通道方向的密度分布
 Fig. 2 (a) Time evolution of the number of gas in the three regions as signed in Figure 1c. (b) The number density distribution of CO₂ and N₂ along Z direction.

图 3-2 (a)表明 CO₂ 会优先占据 GO 层间通道。为了了解 CO₂ 与 N₂ 两种气体分别和 GO 通道间亲和力的差异。我们计算了两种气体分别和 GO 表面的相互作用能(图 3-3)。从图中可以看出 GO 与 CO₂ 间的相互作用远大于和 N₂ 的作用。这也就是为什么 CO₂ 会优先在 GO 层间通道吸附、饱和，以至于抑制了 N₂ 的通过。为了验证这一猜测，我们将 R1 区域中的混合气体换成等数目的纯 N₂，模拟结果表明 N₂ 气体分子同样可以穿透 GO 孔道进入真空区域。综上所述，我们可以得出 CO₂/N₂ 的选择性分离是两种气体间与 GO 孔道竞争吸附的结果。

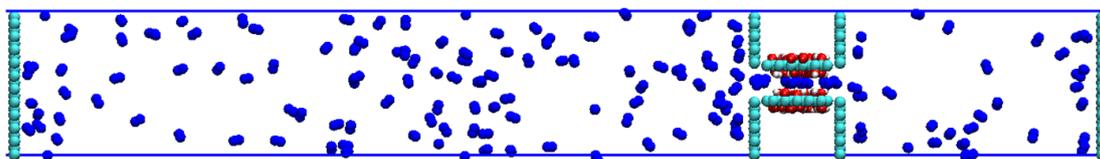
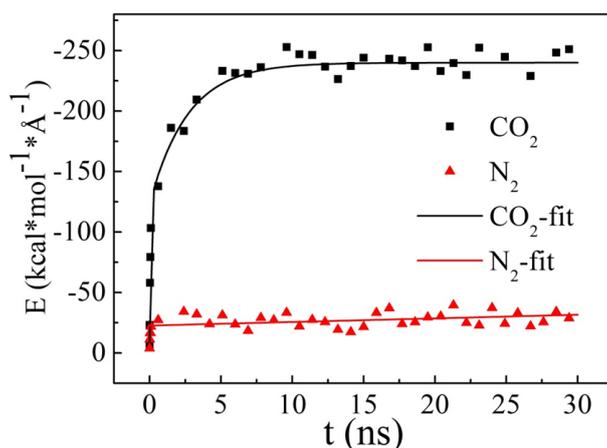


图 3-3 (a) 气体分子与氧化石墨烯的相互作用能 (b) 相同数目的纯 N₂ 在 10ns 时的结构图
Fig. 3-3 (a) The time evolution of interaction energy between GO and CO₂ (N₂) (b) The snapshot of N₂ transporting in the GO interlayer channel an 10 ns.

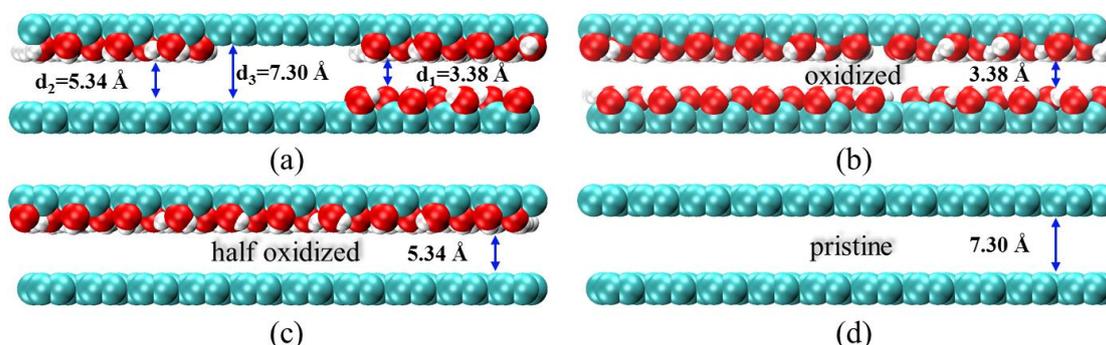


图 3-4 (a) 氧化石墨烯层间通道中的三种类型通道；(b) 双氧化类型通道， $d_1=3.38 \text{ \AA}$ ；(c) 半氧化类型通道， $d_2=3.38 \text{ \AA}$ ；(d) 非氧化类型通道， $d_3=3.38 \text{ \AA}$ ；

Fig. 3-4 (a) A schematic of GO channel with three kinds of spacing. (b-d) Three built channels (oxidized, half oxidized, and pristine) resemble of the different regions as shown in (a), respectively.

此外，我们研究了气体分子在 GO 通道间的微观运移过程。由于 GO 中氧化官能团的存在，GO 层间通道中共有三种（图 3-4 a）：氧化通道通道（ $d_1 = 3.38 \text{ \AA}$ ）、半氧化通道（ $d_2 = 5.34 \text{ \AA}$ ）、非氧化通道（ $d_3 = 7.30 \text{ \AA}$ ）。为了研究气体在这三种通道中的运移行为，我们分别单独构建了这三种通道（图 3-4 b-d）。并对 CO_2/N_2 混合气体通过这三种通道进行了 10ns 的动力学模拟。

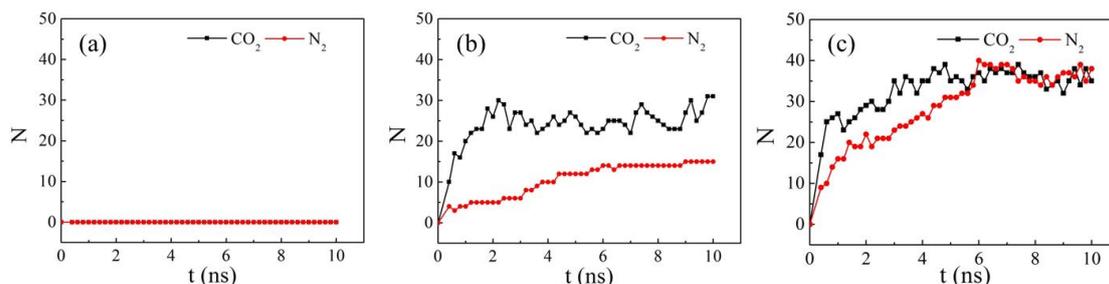


图 3-5 气体数目随时间变化曲线图 (a) 双氧化通道；(b) 半氧化通道；(c) 非氧化通道

Fig. 3-5 The time evolutions of the number of permeated CO_2 and N_2 for (a) Oxidized channel, (b) Half oxidized channel, and (c) Pristine channel.

图 3-5 为三种独立通道中气体分子数目随时间变化曲线图。在双氧化通道 d_1 中，两种气体都无法通过孔道（图 3-5 a）。这主要是由于有限的通道尺寸（ 3.38 \AA ）的限制。而 CO_2 、 N_2 的动力学直径分别为 3.30 \AA 和 3.64 \AA 。 N_2 的动力学直径比通道尺寸大，受尺寸效应的限制无法通过； CO_2 的动力学直径比通道 d_1 小，在半氧化通道 d_2 中， CO_2 的渗透量要大于 N_2 的，但是 CO_2/N_2 选择性并不高。在非氧化区域通道中， CO_2 和 N_2 的渗透量基本没有差别，说明该区域无选择性。综上结果表明，非氧化区域通道和半氧化通道可作为气体分子的快速运移通道，只有氧化区域通道可以赋予 CO_2/N_2 混合气体选择性。虽然由于氧化通道有限的尺寸， CO_2 无法通过。一般情况下，在 GO 膜制备过程中，三种层间通道的分布是随机的。因此，当层间气体分子遇到氧化区域时，它们会选择绕过该氧化区域，进而选择从非氧化区域通道或半氧化区域路径（图 3-6）。氧化官能团的存在会增加 GO 表面与 CO_2 的吸附作用，进而促进选择性的提高，同时一定程度上又会减小气体的渗透量。综上所述，非氧化通道和半氧化通道赋予了气体的渗透性，而氧化区域通道决定着 GO 层间的选择性。

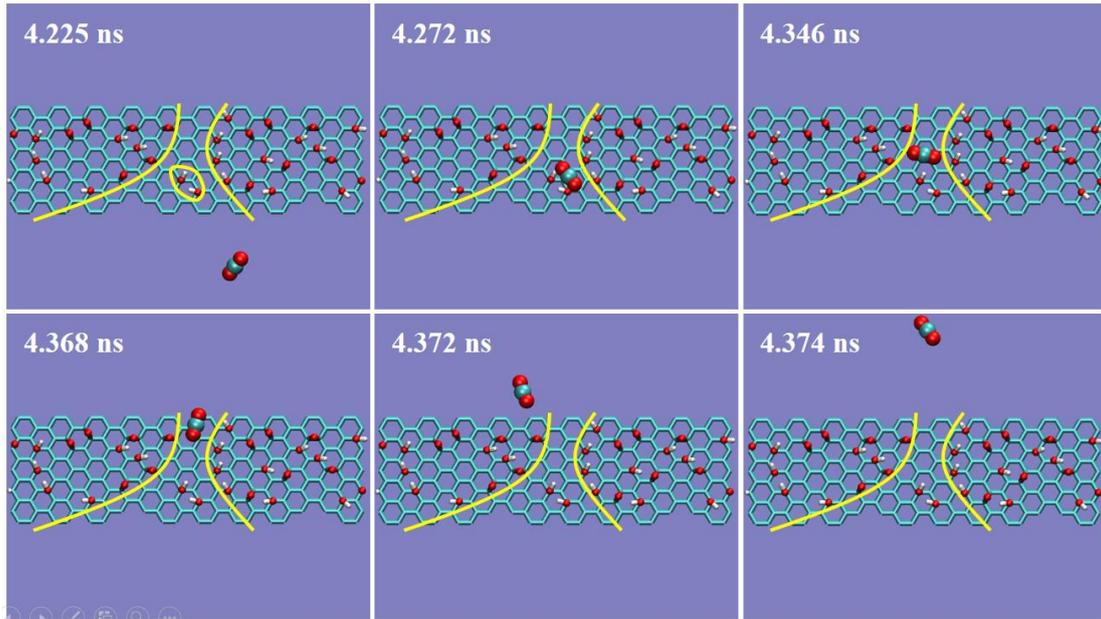


图 3-6 CO₂ 分子在 GO 层间的运移轨迹（俯视图）

Fig. 3-6 The dynamic migration trajectory of one CO₂ molecule passing across the interlayer channel. The area signed by the red circle in snapshot at 4.225 ns denotes the oxidized region (top view)

3.3.2 氧化度以及层间距对 CO₂/N₂ 选择性分离的影响

根据上述讨论，层间结构构象是影响层间气体分离的重要因素。在此，我们通过层间距和氧化度两个构象参数来研究层间气体的微观运移行为。层间距调控范围为 6.30 Å、7.30 Å、8.30 Å。氧化度调控范围由 0–60%。各种情况下 GO 膜的具体渗透性及选择性见表 3-1。

CO₂/N₂ 的选择性 S_{CO_2/N_2} 计算公式见式 3-1^[98]。

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{y_{CO_2}/y_{N_2}}{x_{CO_2}/x_{N_2}} \quad (3-1)$$

其中，x 代表初始状态下模型盒子左侧混合气体腔室中气体的摩尔分数，y 代表模拟结束时真空区域中气体的摩尔分数。渗透量 μ 计算公式见式 3-2

$$\mu = \frac{n}{A \cdot P \cdot t} \quad (3-2)$$

其中， n 为进入真空区域的气体的摩尔数， A 为 GO 通道的横截面积， P 为混合气体压强， t 代表整个模拟时长。

从表 3-1 可以看出，随着氧化度的增加，气体的渗透性在减小，但是选择性却在增加。这主要是因为氧化度的增加使得层间气体的传输空间减小，同时氧化官能团又加强了与 CO_2 之间的吸附强度，导致了高选择性（图 3-6）。相对于 7.30\AA 的层间通道，同等氧化度下， 6.30\AA 的层间通道中气体传输空间已经被压缩。因此，气体分子只能选择那些低氧化区域通道运移。所以最大选择性为 20，比层间距 7.30\AA 的 24 要小一些。当层间距变为 8.30\AA 时，三种通道中的气体渗透量都将变大，因此，只有调高氧化度才能赋予通道更高的选择性。所以同等氧化度下，层间距 8.30\AA 通道的选择性也要比 7.30\AA 的小一些。

值得注意的是当通道具备渗透性时，通道氧化度对气体渗透性有着重要的影响。因此，在工业应用中选择性的提高就成了关注的焦点。表 3-1 说明在不同氧化度、不同层间距下，GO 通道都有着最优选择性。层间距越大时，实现最优选择性的氧化度也就越高。 N_2 分子的选择渗透性同样如此。

表 3-2 不同氧化度和层间距下，气体的渗透量和选择性比

Table. 3-2 The permeance and selectivity of channels with different interlayer spacings and oxidation degrees. GPU (gas permeation unit), $1\text{ GPU} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

Interlayer spacing		Oxidization degree						
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%
6.3 Å	μ_{CO_2} (10^6 GPU)	1.83	1.76	1.41	0	0	0	0
	μ_{N_2} (10^6 GPU)	1.62	0.28	0.07	0	0	0	0
	$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	1.13	6.25	20	—	—	—	—
7.3 Å	μ_{CO_2} (10^6 GPU)	1.52	1.46	1.28	1.28	1.46	0	0
	μ_{N_2} (10^6 GPU)	1.52	1.28	0.24	0.06	0.06	0	0
	$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	1	1.14	5.25	21	24	—	—
8.3 Å	μ_{CO_2} (10^6 GPU)	1.44	1.39	1.39	1.18	1.12	1.28	1.28
	μ_{N_2} (10^6 GPU)	1.34	1.39	1.07	0.96	0.96	0.43	0.11
	$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	1.08	1	1.30	1.22	1.17	3	12

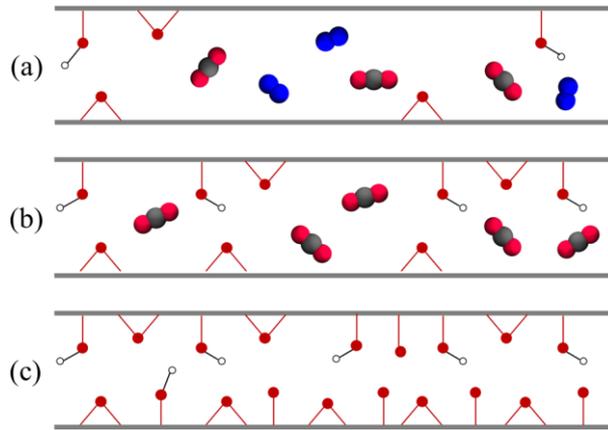


图 3-6 不同氧化度下层间通道的微观结构

Fig. 3-6 The schematic for the changes of the channel types as the increase of the oxidation levels of the GO. The black solid lines denote graphene. The red ball and line represent oxidative functional groups.

3.3.3 层间通道长度对分离的影响研究

GO 层间通道长度也是影响 CO₂/N₂ 分离的一个重要因素。在此我们分别选取 8.75 Å、17.50 Å 和 35.00 Å 长度的层间通道作为研究对象。图 3-7 为 CO₂、N₂ 气体分子数目随通道长度的变化曲线。随着 GO 通道的增加，气体的通量都在减小，CO₂/N₂ 的选择性却在变大。这是因为层间通道长度的增加使得气体分子传输距离变长，气体穿透层间通道所需的阻力变大，气体的渗透通量也就随之减少；从微观角度上讲，GO 层间通道的变长增加了三种微观通道（非氧化通道、氧化通道、半氧化通道）在内部的分布复杂性以及各自长度，导致了 CO₂/N₂ 选择性的提高。

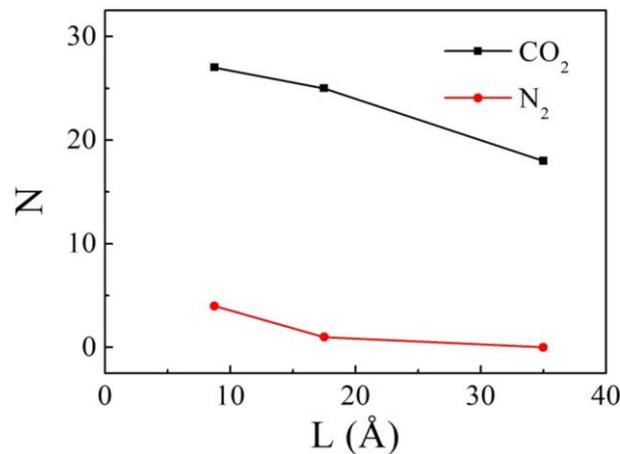


图 3-7 气体渗透数目随通道长度变化曲线图

Fig. 3-7 The number of permeated CO₂ and N₂ under three different channel lengths (8.75 Å, 17.50 Å and 35.00 Å).

3.3.4 温度对气体选择性分离的研究

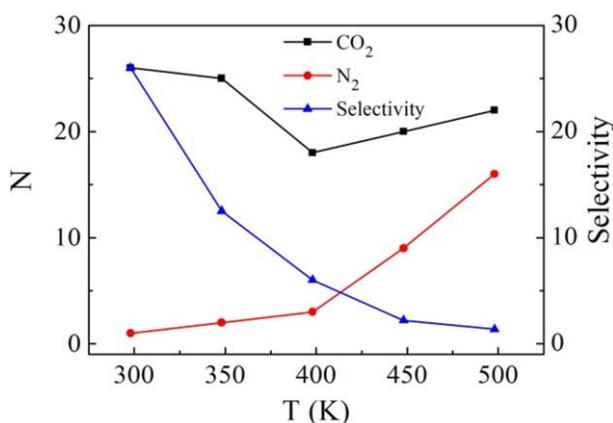


图 3-8 气体分子数目及选择性随温度的变化曲线

Fig. 3-8 The number of passed CO₂ (N₂) molecules and the corresponding selectivity at different temperatures in GO channel with interlayer spacing of 7.3 Å and oxidation degree of 30%.

温度作为影响气体分子在 GO 层间通道扩散运移的重要因素。为了探究温度对气体分离、渗透性的影响规律，我们选取一系列共五个温度点（298 K、348 K、398 K、448 K、498 K）研究对气体渗透性、选择性的影响规律（图 3-8）。对于 CO₂，其通量随着温度的增加先下降后升高。升高的温度增加了气体的扩散运动能力，同时又会弱化了其与 GO 表面的吸附作用。因此，温度在 298 K – 398 K 范围内，随着温度的增加，CO₂ 与 GO 通道间的吸附作用在增强。而自身扩散运移能力的增加幅度较小，所以在这段温度范围内 CO₂ 数目在逐渐下降。随着温度的继续增加，CO₂ 与 GO 表面的吸附作用下降，自身动能增大，扩散运移能力变强。因此，在 398 K – 498 K 范围内，气体分子数目随温度的升高而增加。CO₂ 的通量是气体自身扩散能力和与 GO 通道表面吸附这两者共同竞争作用的结果。随着温度的增加，N₂ 的渗透量一直在增加。这主要是由于温度的升高，气体分子热运动变得剧烈，N₂ 分子动能增加的缘故。同时，CO₂ 与 GO 通道弱化的吸附作用导致层间 CO₂ 分布变得稀疏，这也为 N₂ 数目的急剧增加提供了额外的通道。由于 N₂ 分子数目随温度升高增大的幅度远大于 CO₂ 分子数目的变化幅度，因此 CO₂/N₂ 选择性随温度增加在一直减小。

3.4 本章小结

本章我们利用非平衡分子动力学模拟方法研究了 CO₂/N₂ 在 GO 层间通道的

渗透性和选择性问题。通过研究发现，CO₂ 与 N₂ 间的竞争吸附作用是 CO₂/N₂ 通过 GO 层间通道分离的主要原因。我们进而分析了气体分子在层间的微观扩散运移过程，发现非氧化通道、半氧化区域是气体扩散运移的主要路径，而氧化区域的存在决定着混合气体的选择性。对于层间距和氧化度对混合气体分离的影响，研究发现高氧化度的通道，气体通量较低，而选择性很高；层间距大的通道，气体渗透性高，但是选择性较差。氧化度和层间距主要通过调节 GO 层间通道中三种微观通道的分布进而影响气体的通量和选择性。GO 通道的长度会改变气体层间传输距离以及通道内部微观通道结构的变化，进而对 CO₂/N₂ 的渗透性、选择性产生影响。温度主要通过影响气体与 GO 层间通道吸附强度以及自身扩散运移能力两方面来影响混合气体的渗透选择性。

第四章 GO 跨膜分离 CO₂/N₂ 的构效关系研究

4.1 引言

2013 年 Kim^[99]和 Li 两个研究组发表在 *Science* 中的两篇文章都表明堆垛的氧化石墨烯薄膜具备优良的气体分离性能。最近的实验表明，不同的膜结构可以赋予了材料不同的分离性能。但是氧化石墨烯薄膜的微观膜结构和其分离性能间的构效关系依旧模糊。明确薄膜构效关系对揭示多层氧化石墨烯气体分离机理及未来设计性能更加优异的膜材料具有重要的意义。

本章利用 LAMMPS 软件，通过对多层氧化石墨烯 CO₂/N₂ 选择性分离进行模拟，探究了三种结构参数（狭缝宽度，狭缝间距以及狭缝相对距离）对气体选择性分离的影响。揭示了多层氧化石墨烯选择性分离 CO₂/N₂ 的微观机理。

4.2 模型方法

4.2.1 模型构建

实验中常用真空抽滤或旋涂等方法制备多层氧化石墨烯膜^[100]。如图 4-1 (a) 所示，多层氧化石墨烯膜由多片单层 GO 堆垛成膜^[101-103]。因此膜结构中含有多种结构通道，包括位于同一平面内两片 GO 间的狭缝通道（interedge），GO 表面中的孔缺陷（holes）以及 GO 层间通道（interlayer gallery）。在本章中，我们忽略孔缺陷的影响，只考虑狭缝宽度（width）、狭缝相对距离（offset）和层间通道距离（distance of interlayer gallery）对 CO₂/N₂ 分离的影响。首先我们构建氧化度为 20% 的氧化石墨烯。两片位于盒子中央的 GO 片层沿垂直于 Z 轴方向平行放置。在盒子最左端平行于 X-Y 平面放置一石墨烯片层，将盒子分为两个区域：左侧混合气体区域以及右侧真空区域。保持混合气体及真空区域大小相等（42.61 Å、29.52 Å、53.15 Å）。层间距 D 为 GO 主框架中碳-碳原子沿 Z 轴的距离。层间距变化范围为 6 – 15 Å。狭缝宽度 W 为同一平面两片 GO 间边缘距离。W₁ = 6.0 Å，W₂ = 8 Å，这两种不同大小狭缝宽度分别代表实验中真实存在的大小不一缝宽。相邻两层 GO 间相对狭缝距离为 O。offset 变化范围为 0 – 18 Å。

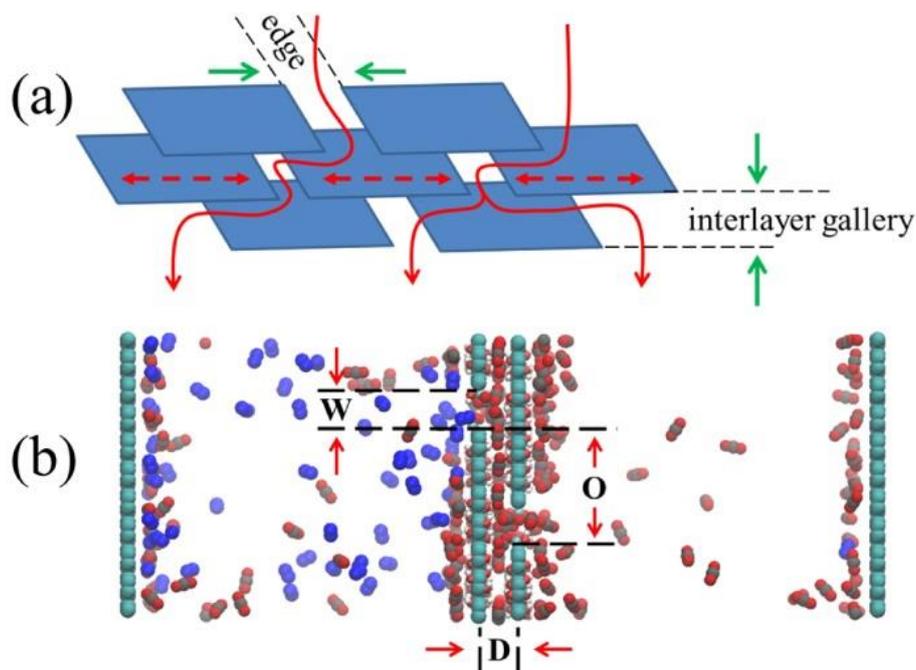


图 4-1 (a) 气体分子在多层氧化石墨烯中的遍历路径示意图；(b)

Fig. 4-1 (a) The gas transport channel is composed of interlayer gallery and interedge spaces within the graphene oxide sheets. (b) Bilayer GO membrane with interedge width W , interlayer spacing D , and nanoslit offset O .

4.2.2 模拟细节

由于第三章已证实 CO₂ 与 GO 的相互作用远大于 N₂ 的。因此，为了在有限的模拟时间里加速动力学过程，因此采用 GO 层间通道预先饱和吸附 CO₂ 模型；同时在混合气体腔室中放置的 CO₂ 分子数目要多于 N₂ 分子数目，接下来所研究的模型混合气体腔室中分别放置 150 个 CO₂ 分子和 60 个 N₂ 分子，用以尽可能消除石墨烯以及氧化石墨烯表面对 CO₂ 吸附带来的压降问题。整个动力学模拟过程中，我们仍采用 LAMMPS 软件^[104]进行平衡动力学模拟，并通过可视化软件 VMD 进行动力学过程观察。模拟体系采用周期性边界条件，选用 NVT 系综和 Nose-Hoover 控温方法，截断半径采用 10.0 Å，时间步长为 1 fs，动力学模拟时间为 30ns，以保证模拟可以充分达到平衡。

4.3 结果与讨论

4.3.1 GO 狭缝宽度对 CO₂/N₂ 分离的规律研究

气体分子要想穿透多层氧化石墨烯薄膜，需要经过两个过程。1. 气体跨越

GO 膜实现跨膜分离；2.气体分子在 GO 通道中扩散运移。首先，为了评价狭缝宽度 W 对 CO_2/N_2 选择分离性的影响，我们分别研究了狭缝宽度 $W_1 = 6.0 \text{ \AA}$ (Nanoslit I) 和 $W_2 = 8.0 \text{ \AA}$ (Nanoslit II)对混合气体分离的影响。从图 4-2 可以看出，狭缝 I 允许 CO_2 快速、大量的通过，而对 N_2 的渗透却有着明显的阻碍作用，整个动力学过程只有个位数 N_2 通过。对于狭缝 II，混合气体都可以轻松地快速通过。综上结果表明，狭缝 I 具有良好的气体分离性；狭缝 II 无选择分离性。我们把两狭缝分离性能的差异归功于尺寸效应。因为狭缝 I 可以有效限制 N_2 的渗透速率。由于狭缝边缘修饰氢原子，氢原子的范德瓦尔斯半径 (van der Waals radii) 为 1.20 \AA [105]。因此，对于狭缝 I 和 II，其有效狭缝间距分别只有 3.60 \AA 和 5.60 \AA 。相比 CO_2 的动力学直径 (3.30 \AA)， 3.60 \AA 的狭缝 I 有效空间已经足够允许 CO_2 通过 [106]。但是对于 N_2 的气体动力学直径 (3.64 \AA)，狭缝 I 的有效间距显得略小。然而，整个动力学过程中仍有少量 N_2 分子可以穿透狭缝 I 进入真空区域，这是因为较高的混合气体压强迫使少量 N_2 分子克服了狭缝通道的阻力。当狭缝增加到 8.0 \AA 时， 5.60 \AA 的狭缝 II 有效空间已经不足以阻碍两种混合气体的穿透。 CO_2 、 N_2 兼可毫无阻力的通过，所以对于 CO_2/N_2 混合气体，狭缝 II 已完全失去选择性。

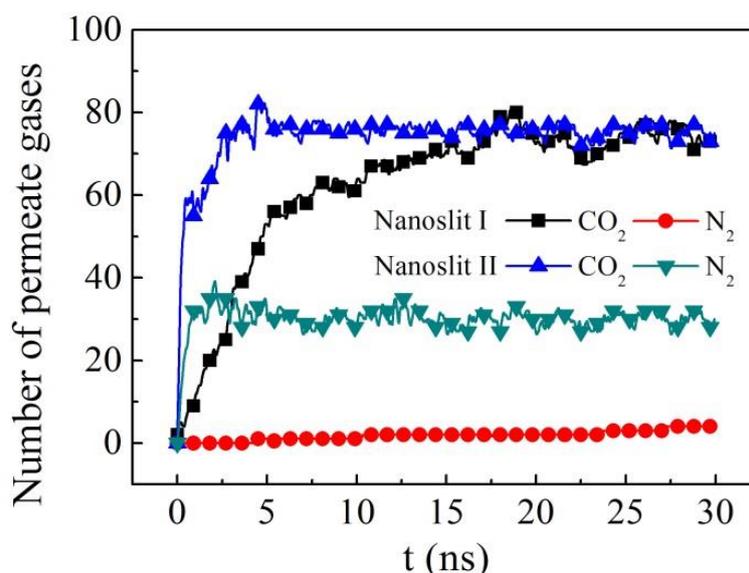


图 4-2 在不同单层狭缝宽度 (I、II) 下，气体分子数目随时间变化曲线图
Fig. 4-2 Time evolution of the amount of gas permeated through the different slits (W_1 and W_2) of monolayer graphene oxide membrane.

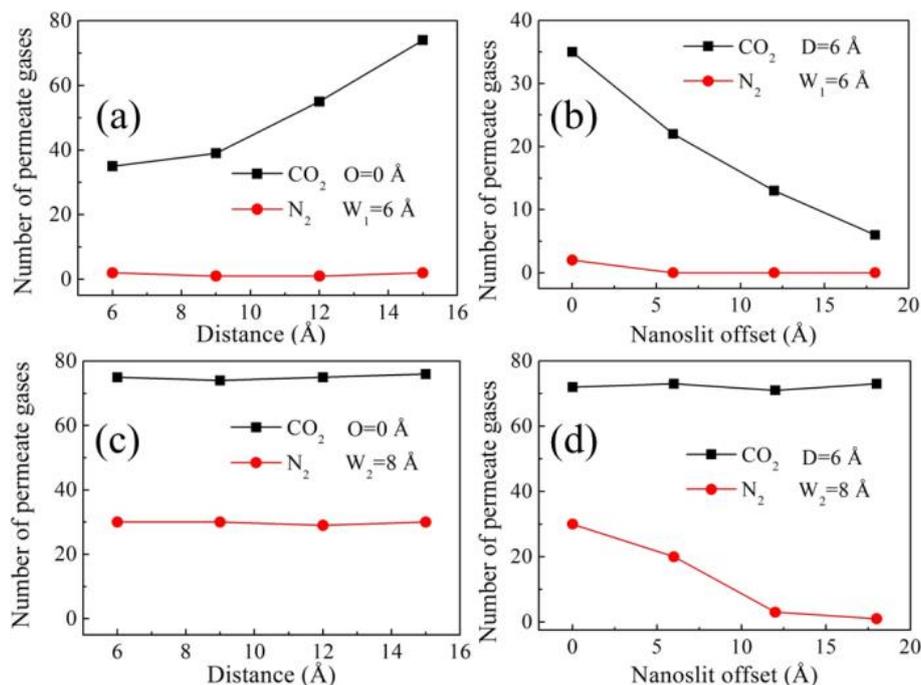


图 4-3 通道距离、狭缝相对距离及狭缝宽度对双层氧化石墨烯 CO₂/N₂ 选择性分离的影响规律 (a)在 $O = 0 \text{ \AA}$ 和 $W_1 = 6 \text{ \AA}$ 下, 层间距 D 的影响; (b) 在 $D = 6 \text{ \AA}$ 和 $W_1 = 6 \text{ \AA}$ 下, 狭缝相对距离 O 的影响; (c) 在 $D = 6 \text{ \AA}$ 和 $W_2 = 8 \text{ \AA}$ 下, 层间距 D 的影响; (d) 在 $O = 0 \text{ \AA}$ 和 $W_2 = 6 \text{ \AA}$ 下, 狭缝相对距离 O 的影响

Fig. 4-3 Effects of membrane configurational parameters on the gas separation. (a) Interlayer spacing for $O = 0 \text{ \AA}$ and $W_1 = 6 \text{ \AA}$. (b) Effect of the nanoslit for $D = 6 \text{ \AA}$ and $W_1 = 6 \text{ \AA}$. (c) Nanoslit for $D = 6 \text{ \AA}$ and $W_2 = 8 \text{ \AA}$. (d) Interlayer spacing for $O = 0 \text{ \AA}$ and $W_2 = 6 \text{ \AA}$.

4.3.2 GO 狭缝宽度、相对距离和层间距对 CO₂/N₂ 分离的影响

然而在实验过程中, 单层 GO 更容易被组装成多层膜。接下来我们研究了拥有相同狭缝宽度双层 GO 膜对 CO₂/N₂ 混合气体的分离效果(图 4-1b)。狭缝宽度、狭缝相对距离以及 GO 层间距对混合气体的分离性能如图 4-3 所示。

首先我们保持狭缝宽度不变, 并维持狭缝正对 ($W_1 = 6 \text{ \AA}$, $O = 0 \text{ \AA}$), 分别调控 GO 通道层间距 (6 - 15 \AA), 进而研究层间距的变化对 CO₂/N₂ 的分离规律。图 4-3a 表明, 随着层间距的增加, CO₂ 分子数目在急剧增多, 而 N₂ 分子数目基本不变, 只有少数几个分子可以穿透双层 GO 膜。图 4-4 为 CO₂ 分子在不同 GO 层间距中的吸附势能分布图。从图中可以看出层间距为 6.0 \AA 的 CO₂ 势能吸附曲线只有一个峰值, 且峰值最低。随着层间距由 9.0 \AA 逐渐变大到 15.0 \AA , 吸附势能曲线逐渐分裂成 2、3 和 4 个吸附峰, 且峰值在渐渐变小。这表明 $D = 6.0 \text{ \AA}$ 时,

气体受两侧 GO 板的影响，层间 CO₂ 的吸附势能是压缩重叠的，因此其势阱深度最深。受两侧 GO 层间距增大的影响，势能逐渐分裂，因此 D = 6.0 Å 时的势阱要比较大层间距的势阱更深一些。所以随着 GO 层间距的增大，CO₂ 分子穿越层间所受阻力会越来越小，越来越容易穿透层间通道。

接着我们固定层间距 ($W_1 = 6.0 \text{ \AA}$, $D = 6.0 \text{ \AA}$) 不变，逐渐增加狭缝相对距离 O。图 4-3b 表明随着狭缝相对距离 O 的增加，CO₂ 分子数目从正对狭缝 ($O = 0.0 \text{ \AA}$) 的 35 个急剧减小到 7 个 ($O = 18.0 \text{ \AA}$)。相比于 CO₂ 的减小幅度，N₂ 分子数目的减小幅度几乎可以忽略不计。通道的延长会给 CO₂/N₂ 混合气体更长的遍历路径，也就提高了气体的选择性区域长度，增加了气体的渗透阻力。因此，CO₂/N₂ 的渗透性在下降，选择性却在升高。综上结果表明，对于狭缝宽度 $W_1 = 6.0 \text{ \AA}$ 的双层 GO 膜，GO 层间距 D 和狭缝相对距离 O 都是影响 GO 膜分离效率的重要因素。该结论也同样适用于多层膜。

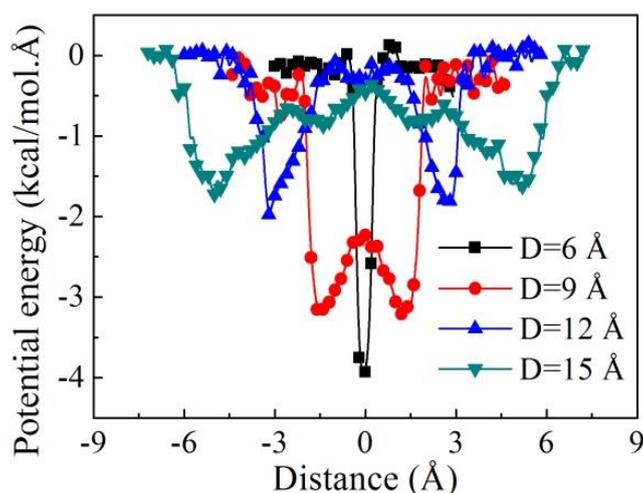


图 4-4 在不同层间距通道中 CO₂ 分子沿平行于 GO 平面的势能分布

Fig. 4-4 Potential energy distributions of adsorbed CO₂ between bilayer GO sheets with different interlayer spacing.

相对于狭缝 I ($W_1 = 6.0 \text{ \AA}$)，接着我们同样对狭缝 II ($W_2 = 8.0 \text{ \AA}$) 对 CO₂/N₂ 的分离规律进行了研究。首先我们仍保持狭缝正对 ($W_2 = 8.0 \text{ \AA}$, $O = 0.0 \text{ \AA}$)，研究 GO 层间距对分离效率的影响。图 4-3c 表明随着层间距 D 的增加，CO₂ 和 N₂ 分子数目基本无变化。因此对于 $W_2 = 8.0 \text{ \AA}$, $O = 0.0 \text{ \AA}$ 情况，层间距对 CO₂/N₂ 的分离基本无影响。这主要是由于 W_2 狭缝太大，它已失去了选择性。再加上气

体分子几乎沿正对狭缝路径运移，同时也失去了 GO 层间选择的过程。

对于狭缝间相对距离 O 的影响。我们固定狭缝宽度 W 和层间距 D ($W_2 = 8.0 \text{ \AA}$, $D = 6.0 \text{ \AA}$), 逐渐增加狭缝相对距离 O , 用以研究 O 对混合气体的分离规律。图 4-3d 可以看出随着 O 的增大, CO_2 分子数目基本保持不变, N_2 数目从 30 逐渐减小到几乎为零。这表明在狭缝失去选择性的情况下, 我们可以通过增大相邻两片 GO 的狭缝相对距离来提高 CO_2/N_2 选择性。气体分子在层间遍历的路径越长, 则 GO 层间起得分离作用越大。正如上一章节中所论述的, 层间的非氧化和半氧化微观通道赋予了 GO 层间良好的气体渗透性, 氧化区域通道决定着 CO_2/N_2 的选择性。

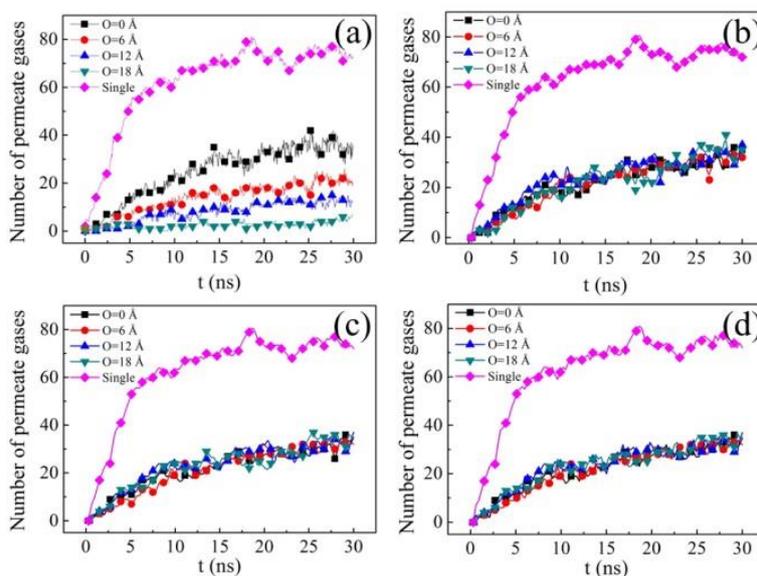


图 4-5 在不同 GO 层间距下, CO_2 分子渗透数目随时间的变化曲线图 (a-d) $D = 6.0 \text{ \AA}$, 9.0 \AA , 12.0 \AA 和 15.0 \AA

Fig. 4-5 Time evolutions of the number of CO_2 permeated through the single and double GO sheets ($W_1 = 6 \text{ \AA}$). (a-d) The distance of interlayer of double GO sheets (D) is 6.0 \AA , 9.0 \AA , 12.0 \AA and 15.0 \AA , respectively.

4.3.3 双层 GO 膜的渗透、选择性

图 4-5 为双层 GO 膜 (不同 offset) 中 CO_2 分子数目随时间变化曲线。为了对比分析, 图 4-5 中也包含了单层 GO 膜中 CO_2 分子数目随时间变化曲线。对于 $W_1 = 6.0 \text{ \AA}$, $D = 6.0 \text{ \AA}$ 情况下的双层 GO 膜, 我们分别追踪了不同狭缝相对距离下 CO_2 分子数目随时间的变化情况。从图 4-5a 可以看出, CO_2 穿透单层 GO 膜的分子数目是 $W_1 = 6.0 \text{ \AA}$, $D = 6.0 \text{ \AA}$, $O = 0.0 \text{ \AA}$ 双层 GO 膜的两倍。随着 O 的

增大，通过双层膜的 CO_2 分子数目在逐渐减小。这是因为在 $O = 0.0 \text{ \AA}$ 情况下，气体几乎无序遍历层间通道就可以进入真空区域。层间阻力对气体的穿透几乎没有起到作用。 CO_2 要想透过双层 GO 膜进入真空区域，只需要克服穿越两层 GO 膜的狭缝阻力即可。所以 $O = 0.0 \text{ \AA}$ 时，气体通过双层 GO 膜的分子数目只有单层时的一半。当狭缝距离增大，气体遍历路径变长，气体需要克服除狭缝阻力以外的层间阻力。因此，在 $W_1 = 6.0 \text{ \AA}$ ， $D = 6.0 \text{ \AA}$ 情况下， CO_2 分子渗透量随狭缝相对距离 O 的增大而减小。

当层间距增大到到 9.0 \AA 时，也就是在 $W_1 = 6.0 \text{ \AA}$ ， $D = 9.0 \text{ \AA}$ 情况下，我们发现狭缝相对距离 O 对 CO_2 的渗透速率已经没有影响了（图 4-5b）。不管狭缝距离怎么变化， CO_2 穿越双层 GO 膜的数目只是单层数目的一半。当层间距继续增大到 12.0 \AA 、 15.0 \AA 时，通过单层 GO 膜的 CO_2 分子数目仍为双层的两倍。综上所述，我们可以得出，当层间距大于等于 9.0 \AA 时，层间通道对 CO_2 的筛分阻碍作用已经丧失。定量分析可知，当层间距大于等于 9.0 \AA 时，通过双层 GO 膜的 CO_2 分子数目只是单层的 50%，满足“串联电阻”模型。

选择性和渗透性是表征膜分离性能的两个重要指标。这里我们只考虑 $D = 6 \text{ \AA}$ 和 $D = 9 \text{ \AA}$ 时，狭缝宽度 W ，狭缝相对距离 O 对气体渗透速率的影响。具体的渗透速率及选择性数值见表 4-1。计算公式见第三章。

对于 $W_1 = 6 \text{ \AA}$ ， $D = 6 \text{ \AA}$ ，随着狭缝距离 O 的增加， CO_2 和 N_2 的渗透速率都在下降。只是 CO_2 的渗透速率下降幅度比 N_2 的更大。所以 CO_2/N_2 的选择性在下降。当层间距增大到 9.0 \AA 时， CO_2 和 N_2 的渗透速率基本保持不变。其渗透性和选择性与 $W_1 = 6 \text{ \AA}$ ， $D = 6 \text{ \AA}$ 和 $O = 0 \text{ \AA}$ 情形下一致。

对于 $W_2 = 8 \text{ \AA}$ ， $D = 6 \text{ \AA}$ ，随着狭缝距离 O 的增加， N_2 的渗透速率下降幅度要比 CO_2 的幅度大。因此其选择性在逐渐升高。当层间距增大时（ $D \geq 9 \text{ \AA}$ ）， CO_2 和 N_2 的渗透通量都非常大，但是没有选择性。即使通过调节增大狭缝距离，GO 层间通道也无法为混合气体提供筛分选择能力。也就意味着此时 GO 通道已经失去了 CO_2/N_2 的分离性。通过以上对比分析，我们详细的揭示了 GO 多层膜的气体分离性能构效关系。这为以后的二维纳米薄膜的设计和制备提高了指导性思路。

表 4-1 不同狭缝宽度和狭缝相对距离下，双层 GO 膜的渗透性和选择性

Table. 4-1 The permeance and selectivity of bilayer GO sheets with different widths of slit and nanoslit offset for $D = 6 \text{ \AA}$, $D = 9 \text{ \AA}$. GPU (gas permeation unit), $1 \text{ GPU} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

Slit widths	Interlayer spacing (\AA)		Nanoslit offset			
			0	6	12	18
$W_1=6 \text{ \AA}$	$D=6 \text{ \AA}$	$\mu_{\text{CO}_2} (10^5 \text{ GPU})$	6.19	2.48	1.22	0.55
		$\mu_{\text{N}_2} (10^5 \text{ GPU})$	0.13	0.13	0.07	0.07
		$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	19.07	7.63	7.51	3.39
	$D=9 \text{ \AA}$	$\mu_{\text{CO}_2} (10^5 \text{ GPU})$	6.25	6.25	6.24	6.24
		$\mu_{\text{N}_2} (10^5 \text{ GPU})$	0.13	0.13	0.13	0.13
		$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	19.23	19.23	19.20	19.20
$W_2=8 \text{ \AA}$	$D=6 \text{ \AA}$	$\mu_{\text{CO}_2} (10^5 \text{ GPU})$	37.99	30.98	24.06	17.54
		$\mu_{\text{N}_2} (10^5 \text{ GPU})$	14.60	4.09	1.17	0.59
		$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	1.04	3.03	8.20	12.00
	$D=9 \text{ \AA}$	$\mu_{\text{CO}_2} (10^5 \text{ GPU})$	309.70	309.70	309.69	309.67
		$\mu_{\text{N}_2} (10^5 \text{ GPU})$	123.88	123.88	123.88	123.87
		$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	1.00	1.00	1.00	1.00

4.3.4 层间二氧化碳的微观吸附结构

为了研究层间通道对 CO₂ 吸附的影响，揭示气体层间吸附分布规律，我们计算了 CO₂ 分子在垂直于氧化石墨烯片层方向的层间数密度分布。图 4-6 a-d 依次为 CO₂ 分子在不同层间距 ($D = 6.0 \text{ \AA}$ 、 9.0 \AA 、 12.0 \AA 和 15.0 \AA) GO 通道中的数密度吸附曲线及对应的吸附结构图。CO₂ 分子在层间距为 6.0 \AA 的通道中只有一层吸附结构。因此在 GO 层间数密度上表现为单吸附峰。这主要是由于两侧 GO 板对层间二氧化碳吸附势重叠压缩的结果。分析数据可知，其第一吸附层到 GO 板的距离为 3.10 \AA ，这正与氧化石墨烯片层中的 C 原子与 CO₂ 中 C 原子间的 L-J 参数一致 (图 4-7)。

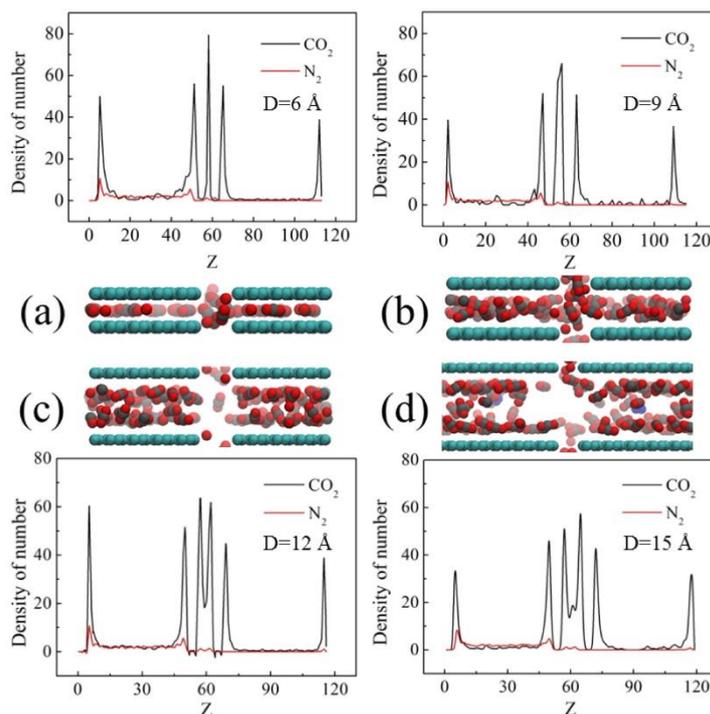


图 4-6 CO₂在不同层间距通道中沿垂直于 GO 平面的数密度分布 (a) D = 6 Å; (b) D = 9 Å; (c) D = 12 Å; (d) D = 15 Å

Fig. 4-6 Density of number distributions and adsorption structures of CO₂ in different interlayer galleries. (a-d) interlayer spacing (D) is 6, 9, 12 and 15 Å, respectively.

在 GO 层间的 CO₂ 分子吸附层数目随着层间距的提高而增多，从图 4-6 b 可以看出，原先致密的单吸附层开始变得混乱，开始有出现吸附双层的迹象。当 D 调为 12.0 Å 时，在 GO 层间通道的 CO₂ 分子吸附层已完成变为双层（图 4-6 c）。继续增大层间距到 15.0 Å，CO₂ 分子双层吸附层已分裂成三层。相应地，CO₂ 分子在 GO 层间的吸附峰数目随着层间距的增大而增多，这主要是由于层间距增大，原先层间耦合的吸附势逐渐分裂的结果。当 D = 9.0 Å 时，层间耦合的吸附峰开始逐渐分裂。随着层间距 D 增大到 12.0 Å，层间已经完全出现两个对称的吸附主峰，吸附峰值相应减小。当 D = 15.0 Å 时，除了两个吸附主峰外，在它们中央又开始出现一个二级吸附峰。但是二级吸附峰值高度要远小于吸附主峰。可以预知，如果层间距 D 继续增大，CO₂ 分子在层间的二级吸附单峰也会随着吸附势的耦合作用减弱而继续分裂。

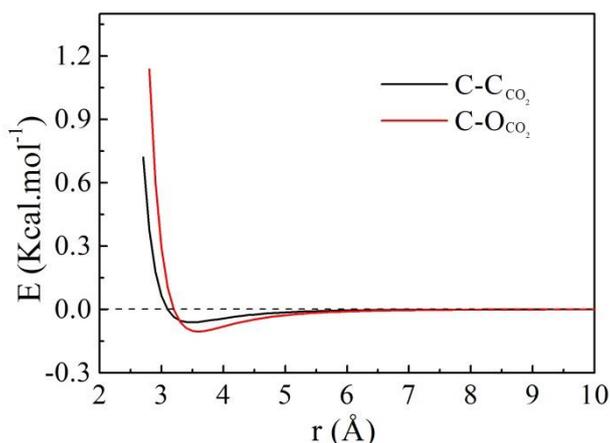


图 4-7 氧化石墨烯片层中的 C 原子分别与 CO₂ 中 C、O 原子间的 L-J 势能曲线

Fig. 4-7 Lennard-Jones plot of C(GO)-C(CO₂).

综上所述，我们讨论了 GO 膜结构参数与其分离性能的关系。相比自身就具备分离性的单层 GO 膜 ($W_1 = 6 \text{ \AA}$)，当其组装成双层膜时，仍然具有选择分离性能，只是气体渗透性和选择性都有所下降。我们可以通过调整狭缝相对位置和增加层间距来提升 GO 膜的选择性和渗透性。其中正对狭缝为最优选择。对于大尺寸无选择性的狭缝，我们可以通过调节增大狭缝间相对距离，同时保持较小层间距 ($D = 6.0 \text{ \AA}$) 来实现 GO 膜的选择分离性。

4.4 本章小结

本章中我们主要通过分子动力学分子模拟方法探究了 GO 膜三种结构参数（狭缝宽度、狭缝相对距离和层间距）对 CO₂/N₂ 混合气体渗透性和选择性的影响。同时也从分子微观角度对气体的分离机理进行了解释。对于不同结构的 GO 膜，我们可以通过其相应的结构参数提高其分离性能。对初始就有选择性狭缝的 GO 膜，正对狭缝 ($O = 0.0 \text{ \AA}$) 的结构有利于气体渗透和分离；同时增大层间距也可以促进膜的分离性能。其中混合气体选择性主要由狭缝决定，渗透通量则由狭缝宽度和狭缝相对距离（即 GO 通道长度）共同决定。对于含有大尺寸、无选择性狭缝的 GO 膜，我们可以通过增大狭缝距离来提升膜的分离性能。气体穿透 GO 膜所需遍历的路径越长，越有利于膜分离性能的提高。这些发现为以后氧化石墨烯基膜的发展有着重要的指导意义。

结 论

本论文中我们采用分子动力学模拟方法探究了多层氧化石墨烯薄膜对 CO_2/N_2 的分离性能。研究目的在于揭示多层氧化石墨烯的膜结构与气体分离性能的构效关系以及从分子角度揭示气体的微观分离机制。通过研究得到的主要结论如下：

1. 通过模拟研究证实二维氧化石墨烯薄膜的层间通道具备 CO_2/N_2 分离性能。同时研究发现， CO_2 和 N_2 分别与氧化石墨烯表面间的竞争吸附作用是 CO_2 优先进入 GO 层间通道的主要原因。我们进而分析了 CO_2 气体分子在层间的微观扩散运移过程，发现层间的微观通道对气体的渗透、选择性有着重要的作用。结果表明，非氧化区域通道、半氧化区域是气体扩散运移的主要通道，然而单纯的非氧化、半氧化通道没有选择性；纯粹的氧化区域通道既无渗透性有无选择性，只有和非氧化、半氧化通道结合起来才会使氧化石墨烯具备选择性，这也就是说氧化区域的存在决定着氧化石墨烯薄膜对混合气体的选择性。

研究发现对于单纯的氧化石墨烯层间通道，其层间距和氧化度对混合气体分离效果有着显著的影响。一般来说氧化度高的通道，它的气体通量较低，选择性较高；反之，则正好相反。对于层间距大的通道，其气体渗透通量较大，但是选择性较差。以上所有的影响规律归更到底在于氧化度和层间距主要可以调节二维氧化石墨烯层间通道中的三种微观通道的分布，进而影响薄膜对混合气体渗透通量和选择性。同理，氧化石墨烯长度的改变也是通过改变气体层间的传输距离以及通道内部微观通道结构的变化，进而对 CO_2/N_2 的渗透性、选择性产生影响。温度主要通过影响气体与 GO 层间通道吸附强度以及自身扩散运移能力两方面来影响混合气体的渗透、选择性。

2. 多层氧化石墨烯膜的三种结构参数（狭缝宽度 W 、狭缝相对距离 O 和层间距 D ）对 CO_2/N_2 混合气体的渗透通量和选择性有着重要的影响。同时我们也从分子微观角度对气体的分离机理进行了解释。狭缝的尺寸效应和氧化石墨烯层间通道的微观结构是决定 CO_2/N_2 混合气体分离性的重要原因。

对于不同结构的氧化石墨烯膜，我们可以通过调节其相应的结构参数来提高

膜的分离性能。对初始拥有选择性狭缝的 GO 膜，正对狭缝 ($\text{O} = 0.0 \text{ \AA}$) 的结构有利于气体渗透和分离；同时增大层间距也可以促进膜分离性能的提升。其中混合气体选择性主要由狭缝决定，渗透通量则由狭缝宽度和狭缝相对距离（即 GO 通道长度）共同决定。对于含有大尺寸、无选择性狭缝的 GO 膜，我们可以通过增大狭缝距离来提升膜的分离性能。气体穿透 GO 膜所需遍历的路径越长，越有利于膜分离性能的提高。这些发现不仅为今后氧化石墨烯基膜在气体分离方面的发展有重要的指导意义，而且对开拓其在水渗流、海水淡化的应用以及指导其它二维纳米膜材料的设计和制备上有着重要的意义。

参考文献

- [1] D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(35): 6058-6082.
- [2] Liu H, Cooper V R, Dai S, et al. Windowed carbon nanotubes for efficient CO₂ removal from natural gas[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(22): 3343-3347.
- [3] Olajire A A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications—a review[J]. *Energy*, 2010, 35(6): 2610-2628.
- [4] Figueroa J D, Fout T, Plasynski S, et al. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, 2: 9-20.
- [5] 徐建中, 马伟明, 严陆光, 周远. 未来 10 年中国学科发展战略-能源科学 [M]. 2012.
- [6] Li P, Wang Z, Qiao Z, et al. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 495: 130-168.
- [7] Joshi R K, Alwarappan S, Yoshimura M, et al. Graphene oxide: the new membrane material [J]. *Applied Materials Today*, 2015, 1: 1-12.
- [8] Huang L, Zhang M, Li C, et al. Graphene-Based Membranes for Molecular Separation [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6: 2806-2815.
- [9] Tao Y, Xue Q, Liu Z, et al. Tunable hydrogen separation in porous graphene membrane: first-principle and molecular dynamic simulation.[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8048-8058.
- [10] Sun C, Boutilier M S H, Au H, et al. Mechanisms of Molecular Permeation through Nanoporous Graphene Membranes [J]. *Langmuir*, 2014, 30: 675-682.
- [11] He Z, Zhou J, Lu X, et al. Bioinspired graphene nanopores with voltage-tunable ion selectivity for Na⁺ and K⁺[J]. *ACS nano*, 2013, 7(11): 10148-10157.
- [12] Lin H, Van Wagner E, Freeman B D, et al. Plasticization-Enhanced Hydrogen

- Purification Using Polymeric Membranes [J]. *Science*, 2006, 311: 639-642.
- [13] 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.
- [14] Zhu C, Li H, Zeng X C, et al. Quantized water transport: ideal desalination through graphyne-4 membrane[J]. *Scientific reports*, 2013, 3: 3163.
- [15] Tang Q, Zhou Z, Chen Z. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11): 4541-4583.
- [16] Drahusuk L W, Strano M S. Mechanisms of gas permeation through single layer graphene membranes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(48): 16671-16678.
- [17] Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene[J]. *Nano letters*, 2012, 12(7): 3602-3608.
- [18] Du H, Li J, Zhang J, et al. Separation of Hydrogen and Nitrogen Gases with Porous Graphene Membrane [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 23261-23266.
- [19] Blankenburg S, Bieri M, Fasel R, et al. Porous Graphene as an Atmospheric Nanofilter [J]. *Small*, 2010, 6: 2266-2271.
- [20] Suk M E, Aluru N R. Water transport through ultrathin graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(10): 1590-1594.
- [21] Mi B. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving[J]. *Science*, 2014, 343(6172): 740-742.
- [22] Schrier J. Carbon dioxide separation with a two-dimensional polymer membrane[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2012, 4(7): 3745-3752.
- [23] Liu H, Dai S, Jiang D. Insights into CO₂/N₂ separation through nanoporous graphene from molecular dynamics[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(20): 9984-9987.
- [24] Li W, Zheng X, Dong Z, et al. Molecular Dynamics Simulations of CO₂/N₂ Separation through Two-Dimensional Graphene Oxide Membranes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 26061-26066.

- [25] Liu G, Jin W, Xu N. Two - Dimensional - Material Membranes: A New Family of High - Performance Separation Membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(43): 13384-13397.
- [26] Zhang T, Xue Q, Zhang S, et al. Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials [J]. *Nano Today*, 2012, 7: 180-200.
- [27] Falk K, Sedlmeier F, Joly L, et al. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: superlubricity versus curvature dependent friction [J]. *Nano letters*, 2010, 10: 4067-4073.
- [28] Kou J, Yao J, Lu H, et al. Electromanipulating water flow in nanochannels[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(8): 2381-2385.
- [29] O'Hern S C, Jang D, Bose S, et al. Nanofiltration across defect-sealed nanoporous monolayer graphene [J]. *Nano letters*, 2015, 15: 3254-3260.
- [30] Jiang D, Cooper V R, Dai S. Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation[J]. *Nano letters*, 2009, 9(12): 4019-4024.
- [31] O'Hern S C, Boutilier M S H, Idrobo J-C, et al. Selective Ionic Transport through Tunable Subnanometer Pores in Single-Layer Graphene Membranes [J]. *Nano letters*, 2014, 14: 1234-1241.
- [32] Draushuk L W, Wang L, Koenig S P, et al. Analysis of Time-Varying, Stochastic Gas Transport through Graphene Membranes[J]. *ACS nano*, 2015, 10(1): 786-795.
- [33] 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: 442-444.
- [34] 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.
- [35] Li H, Song Z, Zhang X, et al. Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation [J]. *Science*, 2013, 342: 95-98.
- [36] Chi C, Wang X, Peng Y, et al. Facile Preparation of Graphene Oxide Membranes

- for Gas Separation [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 2921-2927.
- [37] Razavi S, Koplik J, Kretzschmar I. Molecular dynamics simulations: insight into molecular phenomena at interfaces[J]. *Langmuir*, 2014, 30(38): 11272-11283.
- [38] Shan M, Xue Q, Jing N, et al. Influence of chemical functionalization on the CO₂/N₂ separation performance of porous graphene membranes[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(17): 5477-5482.
- [39] Celebi K, Buchheim J, Wyss R M, et al. Ultimate Permeation Across Atomically Thin Porous Graphene [J]. *Science*, 2014, 344: 289-292.
- [40] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [41] Dervin S, Dionysiou D D, Pillai S C. 2D nanostructures for water purification: graphene and beyond[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(33): 15115-15131.
- [42] Zhao Y, Xie Y, Liu Z, et al. Two - Dimensional Material Membranes: An Emerging Platform for Controllable Mass Transport Applications[J]. *Small*, 2014, 10(22): 4521-4542.
- [43] Koenig S P, Wang L, Pellegrino J, et al. Selective molecular sieving through porous graphene[J]. *Nature nanotechnology*, 2012, 7(11): 728-732.
- [44] Maiti U N, Lee W J, Lee J M, et al. 25th anniversary article: chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices[J]. *Advanced materials*, 2014, 26(1): 40-67.
- [45] Furukawa H, Cordova K E, O’Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [46] Parviz D, Metzler S D, Das S, et al. Tailored Crumpling and Unfolding of Spray - Dried Pristine Graphene and Graphene Oxide Sheets[J]. *Small*, 2015, 11(22): 2661-2668.
- [47] Shen J, Liu G, Huang K, et al. Subnanometer Two-Dimensional Graphene Oxide Channels for Ultrafast Gas Sieving[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3398-3409.
- [48] Willcox J A L, Kim H J. A Molecular Dynamics Study of Water Flow Across

- Multiple Layers of Pristine, Oxidized, and Mixed Regions of Graphene Oxide[J]. ACS Nano, 2017.
- [49] Chen B, Jiang H, Liu X, et al. Observation and Analysis of Water Transport through Graphene Oxide Interlamination [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121: 1321-1328.
- [50] Sun P, Wang K, Zhu H. Recent Developments in Graphene-Based Membranes: Structure, Mass-Transport Mechanism and Potential Applications.[J]. Advanced Materials, 2016, 28(12):2287.
- [51] An D, Yang L, Wang T-J, et al. Separation Performance of Graphene Oxide Membrane in Aqueous Solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 4803-4810.
- [52] Xu Q, Xu H, Chen J, et al. Graphene and graphene oxide: advanced membranes for gas separation and water purification[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2015, 2(5): 417-424.
- [53] Kumar P V, Bardhan N M, Tongay S, et al. Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation[J]. Nature Chemistry, 2014, 6(2):151.
- [54] Rezaia B, Severin N, Talyzin A V, et al. Hydration of bilayered graphene oxide.[J]. Nano Letters, 2014, 14(7):3993.
- [55] Anton Lerf , ‡, Heyong He §, Michael Forster ‡ A, et al. Structure of Graphite Oxide Revisited[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(23):4477-4482.
- [56] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 39(1): 228-240.
- [57] Cai W, Piner R D, Stadermann F J, et al. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ¹³C-Labeled Graphite Oxide [J]. Science, 2008, 321: 1815-1817.
- [58] Erickson K, Erni R, Lee Z, et al. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide[J]. Advanced Materials, 2010,

- 22(40): 4467-4472.
- [59] Boukhvalov D W, Katsnelson M I. Modeling of Graphite Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(32): 10697-10701.
- [60] Lu N, Yin D, Li Z, et al. Structure of Graphene Oxide: Thermodynamics versus Kinetics [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 11991-11995.
- [61] Gao W, Alemany L B, Ci L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(5):403.
- [62] Zhou S, Kim S, Bongiorno A. Chemical Structure of Oxidized Multilayer Epitaxial Graphene: A Density Functional Theory Study[J]. J.phys.chem.c, 2013, 117(12):6267-6274.
- [63] Compton O C, Cranford S W, Putz K W, et al. Tuning the Mechanical Properties of Graphene Oxide Paper and Its Associated Polymer Nanocomposites by Controlling Cooperative Intersheet Hydrogen Bonding[J]. ACS Nano, 2012, 6(3): 2008-2019.
- [64] Lin X, Shen X, Zheng Q, et al. Fabrication of highly-aligned, conductive, and strong graphene papers using ultralarge graphene oxide sheets[J]. ACS Nano, 2012, 6(12): 10708-10719.
- [65] 黄虎彪 氧化石墨烯超滤分离膜 [D]. 浙江大学, 2014.
- [66] Shen J, Liu G, Huang K, et al. Membranes with Fast and Selective Gas - Transport Channels of Laminar Graphene Oxide for Efficient CO₂ Capture[J]. Angewandte Chemie, 2015, 54(2):578-82.
- [67] Sun P, Zhu M, Wang K, et al. Selective ion penetration of graphene oxide membranes[J]. ACS Nano, 2013, 7(1):428.
- [68] Choi W, Choi J, Bang J, et al. Layer-by-Layer Assembly of Graphene Oxide Nanosheets on Polyamide Membranes for Durable Reverse-Osmosis Applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(23):12510.
- [69] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(8):3715.

- [70] 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.
- [71] Coleman M, Tang X. Diffusive transport of two charge equivalent and structurally similar ruthenium complex ions through graphene oxide membranes[J]. *Nano Research*, 2015, 8(4):1128-1138.
- [72] Sun P, Zheng F, Zhu M, et al. Realizing Synchronous Energy Harvesting and Ion Separation with Graphene Oxide Membranes[J]. *Scientific Reports*, 2014: 5528-5528.
- [73] Wei N, Lv C, Xu Z, et al. Wetting of graphene oxide: a molecular dynamics study.[J]. *Langmuir*, 2014, 30(12): 3572-3578.
- [74] Sun P, Zheng F, Wang K, et al. Electro- and Magneto-Modulated Ion Transport through Graphene Oxide Membranes[J]. *Scientific Reports*, 2014: 6798-6798.
- [75] Wei N, Xu Z. Breakdown of Fast Water Transport in Graphene Oxides[J]. *Physical Review E*, 2013, 89(1).
- [76] Jiao S, Xu Z. Selective gas diffusion in graphene oxides membranes: a molecular dynamics simulations study.[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(17):9052-9.
- [77] Kim D, Kim D W, Lim H-K, et al. Intercalation of Gas Molecules in Graphene Oxide Interlayer: The Role of Water [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 11142-11148.
- [78] Dai H, Xu Z, Yang X, et al. Water Permeation and Ion Rejection in Layer-by-Layer Stacked Graphene Oxide Nanochannels: A Molecular Dynamics Simulation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(39): 22585-22596.
- [79] Muscatello J, Jaeger F, Matar O K, et al. Optimizing Water Transport through Graphene-Based Membranes: Insights from Nonequilibrium Molecular Dynamics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 12330-12336.
- [80] Cohentanugi D, Lin L, Grossman J C, et al. Multilayer Nanoporous Graphene

- Membranes for Water Desalination[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2): 1027-1033.
- [81] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践 [M]. 2007.
- [82] 帅志刚, 邵久书. 理论化学原理与应用 [M]. 科学出版社, 2008 (1) :122-122.
- [83] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tiradorives J, et al. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45): 11225-11236.
- [84] Shih C-J, Lin S, Sharma R, et al. Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study [J]. *Langmuir*, 2012, 28: 235-241.
- [85] Rochelle G T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture[J]. *Science*, 2009, 325(5948): 1652-1654.
- [86] Pachauri R K, Reisinger A. Contribution of working groups I, II and III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[J]. IPCC, Geneva, Switzerland, 2007, 104.
- [87] Karl T R, Trenberth K E. Modern Global Climate Change[J]. *Science*, 2003, 302(5651): 1719-1723.
- [88] Halmann M M, Steinberg M. Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: science and technology[M]. CRC press, 1998.
- [89] Forte E, Galindo A, Trusler J P, et al. Experimental and molecular modeling study of the three-phase behavior of (n-decane + carbon dioxide + Water) at reservoir conditions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(49): 14591-14609.
- [90] Purtell R, Rothman L, Eldridge B, et al. Precision parts cleaning using supercritical fluids [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1993, 11: 1696-1701.
- [91] Kamali H, Golmakani E, Golshan A, et al. Optimization of ethanol modified supercritical carbon dioxide on the extract yield and antioxidant activity from

- Biebersteinia multifida DC[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2014: 46-52.
- [92] Yang Q, Ma L, Zhong C, et al. Enhancement of CO₂/N₂ Mixture Separation Using the Thermodynamic Stepped Behavior of Adsorption in Metal–Organic Frameworks [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 2790-2797.
- [93] Bae Y-S, Farha O K, Hupp J T, et al. Enhancement of CO₂/N₂ Selectivity in a Metal-Organic Framework by Cavity Modification [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 2131-2134.
- [94] Williams J J, Wiersum A D, Seaton N A, et al. Effect of Surface Group Functionalization on the CO₂/N₂ Separation Properties of MCM-41: A Grand-Canonical Monte Carlo Simulation Study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 18538-18547.
- [95] Shen J, Liu G, Huang K, et al. Membranes with Fast and Selective Gas-Transport Channels of Laminar Graphene Oxide for Efficient CO₂ Capture [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127: 588-592.
- [96] Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of Graphite Oxide Revisited [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102: 4477-4482.
- [97] Plimpton S Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1-19.
- [98] Wall Y, Braun G, Kaltenborn N, et al. Separation of CO₂/N₂ by Means of a Carbon Membrane [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2012, 35: 508-512.
- [99] 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.
- [100] Gao W, Alemany L B, Ci L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide[J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5): 403-408.
- [101] Chi C, Wang X, Peng Y, et al. Facile Preparation of Graphene Oxide Membranes for Gas Separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(9): 2921-2927.

- [102] Coleman M, Tang X. Diffusive transport of two charge equivalent and structurally similar ruthenium complex ions through graphene oxide membranes[J]. *Nano Research*, 2014, 8(4): 1128-1138.
- [103] Chi C, Jiang G, Garvey C J, et al. Ion transport in complex layered graphene-based membranes with tuneable interlayer spacing[J]. *Science Advances*, 2016, 2(2).
- [104] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [105] Rowland R S, Taylor R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(18): 7384-7391.
- [106] Ismail A F, Khulbe C, Matsuura T. *Gas Separation Membranes*[M]. Springer International Publishing: Imprint: Springer, 2015.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

[1] 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]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 2016, 120, 26061–26066.

[2] Pan Wang, Wen Li, Congcong Du, **Xin Zheng**, Xiaoli Sun, Youguo Yan, Jun Zhang. CO₂/N₂ Separation via Multilayer Nanoslit Graphene Oxide Membranes: Molecular Dynamics Simulation Study [J]. Applied Surface Science (under review).

[3] Wen Li, **Xin Zheng**, Bing Liu, Xiaoli Sun, Tao Wang, Jun Zhang, Youguo Yan. A Novel Method for Designing Carbon Nanostructures: Tailoring-induced Self-scrolling of Graphene Flakes [J]. Carbon, 2015, 89, 272–278.

[4] 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.

[5] 靳彦欣, 汪庐山, 王涛, **郑鑫**, 燕友果, 刘冰. 无机盐对部分水解聚丙烯酰胺溶液黏度影响的实验与理论研究[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2016, 40(4): 165-170.

[6] Pan Wang, Wen Li, Congcong Du, **Xin Zheng**, Xiaoli Sun, Youguo Yan, Jun Zhang. CO₂/N₂ Separation via Multilayer Nanoslit Graphene Oxide Membranes: Molecular Dynamics Simulation Study [J]. (under review).

致 谢

时光荏苒，岁月如梭。仿佛昨天还沉浸在保研成功的喜悦中，转眼间今天就要毕业了。二十年的学习生涯虽然平淡，但也收获了许多。师从了张军老师，学到了无穷的知识，找到了满意的工作，交到了该交的朋友，也遇到了正确的人。让我真真切切的感受到了知识改变命运的力量。时至今日，对大学的学习生活无处不存在着留恋之情，对所有帮助过我的人无时无刻不存在着感恩之情。

首先感谢我的导师张军老师，在我科研进展不顺的情况下，感谢老师给予我的细心的指导，帮我建立独立思考的思维，攻坚克难的信心和不破楼兰终不还的决心，使得论文工作得以顺利完成。在我生活迷茫的时候，感谢老师拿出宝贵时间与我谈心，带我走出烦恼低谷，通过分享自己的成长经历来激励我不断向前进。老师严谨的治学态度、踏实的工作作风同样使我受益非浅，对我的谆谆教诲更是铭记于心。在此向张老师致以最诚挚的谢意。同时也向燕老师、孙老师、刘老师表示衷心感谢。

感谢课题组的师兄师姐师弟们。生活在这一个温馨的集体中，我倍感荣幸。工作闲余，大家一起去北门打球、烧烤，到南门成龙影院看电影来放松身心，每年总少不了爬几次山。在此要特别感谢李文师兄。李文师兄从我大四保研后就一直带着我适应研究生的学习和生活。经常一起探讨问题，帮我梳理科研思路。感谢李文师兄在读研期间对我的帮助。师兄现在在美国求学，祝愿师兄前程似锦。还有王攀、刘亮、李振师兄、陈海霞师姐、刘志斌、李传勇、董子晗、裴帅、都从从.....感谢和你们一起度过的风风雨雨。

感谢和我在球场上一起挥洒过汗水的球友，让研究生生活不再枯燥。最后感谢我的父母，是你们给予了我生命，教会了我不管贫穷富裕，都要做一个正直的人。

今别离，永相依，且行且珍惜。