

中图分类号: TQ028

单位代码: 10425

学 号: S17090924



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

二维材料/离子液体复合膜 CO₂ 分离性能的分子模拟
研究

Molecular Simulation Study on the CO₂ separation
performance of two-dimensional materials supported ionic liquids
membrane

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名: 侯全刚

校内导师: 张军 教授

二〇二〇年五月

**Molecular Simulation Study on the CO₂ separation
performance of two-dimensional materials supported ionic
liquids membrane**

A Thesis Submitted for the Degree of Academic Master

Candidate: Hou Quangang

Supervisor: Prof. Zhang Jun

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：_____

日期：2020 年 05 月 12 日

学位论文使用授权书

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

学位论文作者签名：_____

日期：2020 年 05 月 12 日

指导教师签名：_____

日期：2020 年 05 月 12 日

摘要

随着全球工业的快速发展，二氧化碳的等温室气体的大量排放造成了全球变暖等气候问题，二氧化碳的捕集和封存 (CCS) 被认为是降低大气中二氧化碳含量的有效手段，也是研究的热点之一。二氧化碳的分离是实现 CCS 的第一步，目前工业中有许多分离二氧化碳的方法，其中膜分离法由于操作简单、能耗低等优点是工业中最有应用前景的分离方法。而膜分离法中最为重要的是分离膜，分离膜的性能决定了二氧化碳的分离性能。随着研究的不断深入，许多新型二氧化碳分离膜材料被不断地被开发出来。

借助分子动力学模拟的研究方法，本文对近期合成的一种二维材料离子液体支撑膜 (2D-SILM) 的二氧化碳分离性能进行了研究，解释了其 CO_2 分离的微观机制，并且研究了离子液体的浓度和外加电场对其气体分离性能的影响，具体研究内容如下：

首先，对 2D-SILM 膜的 CO_2 分离性能进行研究，并考察离子液体浓度对气体分离性能的影响。在模拟中，我们详细研究了层间离子液体的密度分布、自由体积等结构参数以及气体分子与复合膜间的相互作用。研究表明，在 2D-SILM 中离子液体起到了分离二氧化碳的作用，离子液体与 CO_2 的相互作用能远高于其与 N_2 的相互作用能。二维材料不仅起到支撑作用，还能使离子液体形成有序的空间结构，有效降低离子液体的阴阳离子相互作用能，从而提高二氧化碳的渗透率。

由于离子液体只由带电的阴阳离子组成，因而电场会对离子液体的结构产生影响，进而影响 CO_2 的分离性能。我们研究了外加电场对 2D-SILM 气体分离性能的影响。模拟结果表明，外加电场能够使阴阳离子同时受到方向相反的电场力，阴阳离子之间的平均距离增加，相互作用能降低，从而有效提高了二氧化碳的渗透率。且正向电场时渗透率提高的幅度更高，这是由于气源中二氧化碳与阴离子的相互作用能更高，使得阴离子更容易往气源方向移动。这种效应在 GO-SILM 中更加明显，因为在 MoS_2 -SILM 中吸附在 MoS_2 片上的主要是阳离子，阴离子的数目相对较少，且 GO 对 CO_2 的相互作用更强，吸附在 GO 片上的 CO_2 浓度更高。

本文的研究结果详细阐释了 2D-SILM 高效分离 CO_2 的微观机制，能够为实验和工业中 2D-SILM 的结构设计提供一定的理论依据。

关键词： 二维材料离子液体复合膜， CO_2 分离，分子动力学模拟

Molecular Simulation Study on the CO₂ separation performance of two-dimensional materials supported ionic liquids membrane

Hou Quangang (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

With the rapid development of global industry, the emission of a great quantity of greenhouse gases, such as CO₂, causes global warming and other climate problems. CO₂ capture and storage (CCS) is extensively seen as the most effective means to reduce the CO₂ content in the atmosphere, and it is also one of the hot spots of research in the recent years. The separation of CO₂ is the first step to realize CCS. At present, there are many methods to separate carbon dioxide in industry. Among them, membrane separation is the most promising method for CO₂ separation because of its simple operation and low energy consumption. In the membrane separation method, the separation performance of CO₂ depends on the performance of the separation membrane. A great number of new membrane materials have been produced and developed continuously to solve this urgent issue.

Using the method of molecular dynamics simulation, the CO₂ separation performance of a recently synthesized two-dimensional materials supported ionic liquids membrane is detailed studied in this paper. The influence of the structure parameters of the composite membrane and the external electric field (EEF) on its gas separation performance is studied too. The specific research contents are as follows:

Firstly, the CO₂ separation performance of 2D-SILM membrane, the permeance and selectivity, is studied. The influence of ionic liquid concentration and the interaction energy of gas and ionic liquids is investigated. In the simulation, the structural parameters of the interlayer ionic liquid, such as density distribution profile, free volume and so on, and the interaction energy are studied in detail. The results show that the interaction energy between ionic liquid and carbon dioxide is higher than the interaction energy between ionic liquid and nitrogen. In

2D-SILM, the ionic liquid plays the role of separating carbon dioxide. The higher the concentration of ionic liquid is, the higher the separation ratio of CO₂ / N₂ is. The adsorption of two-dimensional materials makes the ionic liquid form an orderly spatial structure, effectively reduces the interaction energy of cations and anions, which improves the permeability of carbon dioxide.

Then, the effect of external electric field (EEF) on the gas separation performance of 2D-SILM is studied. The simulation results show that the EEF can make the positive and negative ions suffer the opposite electric field force at the same time, the average distance between the positive and negative ions is increased, the cations-anions interaction is reduced, the free volume is increased, so the permeability of carbon dioxide is improved. What's more the permeability of CO₂ increases more in the positive electric field. This is because the interaction energy between carbon dioxide and anions is higher than it to cations, which makes anion more easily to move to the feed side of the membrane.

The results of this paper detailed explain the microcosmic mechanism of efficient CO₂ separation performance in 2D-SILM, and study the influence of ionic liquids concentration, two-dimensional material layer spacing and external electric field on the separation performance of CO₂ in 2D-SILM, which can provide theoretical basis for the structure design of 2D-SILM both in experiment and industry.

Keywords: 2D-SILM, CO₂ separation, molecular dynamic simulation

目 录

第一章 前言	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 CO ₂ 的排放与全球变暖	1
1.1.2 CO ₂ 的捕集和工业应用	2
1.1.3 CO ₂ 分离技术概述	2
1.2 研究依据和研究意义	4
1.3 研究内容及技术路线	5
第二章 二维材料及离子液体分离 CO ₂ 的研究现状	7
2.1 二维材料在 CO ₂ 分离中的应用	7
2.2 离子液体在 CO ₂ 分离中的应用	10
2.2.1 离子液体的性质及其 CO ₂ 分离性能研究	10
2.2.2 离子液体支撑液膜在 CO ₂ 分离中的应用	12
第三章 WS ₂ -SILM 分离 CO ₂ 的分子模拟研究	14
3.1 引言	14
3.2 模型方法	15
3.2.1 模型构建	15
3.2.2 模拟细节	16
3.3 结果与讨论	17
3.3.1 离子液体浓度对 CO ₂ 分离性能的影响	17
3.3.2 复合膜高效 CO ₂ 分离的物理本质	19
3.4 本章小结	21
第四章 外加电场对复合膜 CO ₂ 分离性能的影响	23
4.1 引言	23
4.2 MoS ₂ -SILM 在不同电场下的 CO ₂ 渗透率研究	24
4.2.1 模型构建	24
4.2.2 模拟细节	25
4.2.3 结果与讨论	26

4.3 GO-SILM 在不同电场下的 CO ₂ 渗透率研究.....	32
4.3.1 模型构建.....	32
4.3.2 模拟细节.....	33
4.3.3 结果与讨论.....	35
4.4 本章小结.....	39
结论.....	39
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 前言

1.1 研究背景

1.1.1 CO₂ 的排放与全球变暖

随着化石燃料的燃烧，CO₂ 等温室气体的排放量逐年增加^[1]，这些温室气体，尤其是 CO₂ 越来越多的聚集在大气中，它们对来自太阳的可见光以及紫外光都有很好的透过性，同时对波长较长的光具有高度的吸收性，能够吸收来自地面辐射的红外光，这导致了地气系统中吸收能量大于发射的能量，使得能量不断地积累，进而导致全球变暖。

研究表明，过去的 2000 年间全球的平均气温一直在下降，直到大约 200 年前开始的以化石燃料为基础的工业化进程扭转了这一下降趋势。气候记录显示在 18 世纪到 19 世纪中叶，全球的温度增加的幅度很小^[2]。而 2009~2018 这十年间全球温度增加的很快，比工业化之前的基准温度高出 0.93 ± 0.07 °C，目前地表温度平均每十年增加约 0.2 °C，而且增速还在逐年增加。有研究预测，如果不采取有效的措施，到 21 世纪末，全球的平均温度会升高 2.6~4.8 °C^[3]。

CO₂ 的大量排放所带来的温室效应，使得地表温度升高，导致了冰川的融化，使得海平面上升。研究发现在 1993 年至 2017 年期间，全球平均海平面每年上升 3.1 ± 0.3 毫米，并且还发现了加速现象，在 CO₂ 高排放的情形下，到 21 世纪末，海平面将会上升 61~110 毫米，这可能会导致许多国家和城市被淹没^[4]。全球变暖也导致了气候的变化，较高的温度给大部分地区带来了更多的降雨，但同时也导致了某些地区的干旱和沙漠化，使得水资源分配更加不平衡^[5]。同时，地球上的许多动植物对气候的变化比较敏感，因此这种气候变化有可能会导致许多动植物的灭绝，进而会危及人类的食物来源^[6, 7]。此外，大气中浓度较高的 CO₂ 导致了海洋中溶解的 CO₂ 增多，从而导致海洋酸化^[8]，并且氧气在温水中的溶解度较低，因此海洋中的氧气含量也在降低^[9]，许多海洋生物对生存环境的变化非常敏感，这些海洋环境的变化将会导致海洋生物的大面积死亡，破坏海洋的生态环境。

因此由 CO₂ 等温室气体大量排放所带来的温室效应不仅会导致全球变暖等气候问题，还会对全球的生态环境造成极大的破坏，影响人类的生存。因此尽快有效降低大气中的 CO₂ 等温室气体的含量，是人类迫切需要解决的问题之一。

1.1.2 CO₂ 的捕集和工业应用

CO₂ 的捕集和封存 (CO₂ Capture and Storage, CCS) 被认为是降低大气中 CO₂ 含量的有效手段, 也是 21 世纪研究的热点之一。它是指将大型工厂或者大气中的 CO₂ 捕集起来, 并将其运输到特殊的储存点, 保证 CO₂ 不会再次释放到大气中, 并加以封存或者利用。许多技术都被用于 CO₂ 的捕获, 包括化学吸收、物理吸附以及膜分离技术等^[10]。使用这些方法捕集到的 CO₂ 也是一种工业原料, 如可以把 CO₂ 转化为甲醇, 生物燃料和其他形式的碳氢化合物等产品, 这些燃料在燃烧过程中, CO₂ 将被释放回大气, 不会增加大气中的 CO₂ 含量, 因此这些燃料也被称为碳中性燃料^[11], 这些碳中性燃料已经被视为发电厂中化石燃料的替代品。同时, CO₂ 也可以转化为一些商业产品, 如聚碳酸酯、乙酸、PVC 和尿素和其他有机产品^[12,13], 此外也可以用于合成塑料, 混凝土和各种化学合成的反应物等^[14]。

同时 CO₂ 也可以用于提高原油的采收率 (Enhance oil recovery, EOR), 在这项技术中, 将 CO₂ 注入到贫油油田或者是已经被开采过的油田, 理论研究和实验研究都表明 CO₂ 溶于原油后会引原油体积膨胀, 增加空隙中的含油饱和度, 降低原油粘度, 增加原油的流动性, 降低油水的界面张力, 另外 CO₂ 溶于水也能溶解部分矿物成分, 从而提高储层的渗透率^[15-18]。事实证明, 这项技术可以使油田的采收率提高 5~40%, 在这项技术中 CO₂ 的利用规模为每年 30~300 兆吨^[13]。

1.1.3 CO₂ 分离技术概述

由于 CO₂ 捕集的重要性和迫切性, 这方面的研究工作越来越多, CO₂ 的分离是实现其捕集和应用的第一步, 工业中常用的 CO₂ 分离技术包括化学吸收法、物理吸附法以及膜分离法。

(1) 化学吸收法

化学吸收法是指利用碱性溶剂与 CO₂ 发生化学反应, 从而实现 CO₂ 的分离。目前工业中常用的溶剂为醇胺类水溶液以及无机溶液吸收剂, 其中无机溶液吸收剂包括碳酸盐类吸收剂以及氨水等^[19]。醇胺类吸收剂是目前工业应用中技术最成熟的吸收剂, 其吸收 CO₂ 的主要原理是, 将 CO₂ 与溶液中的胺发生化学反应生成氨基盐。而溶液中的氨基盐又会在高温时发生分解, 重新生成吸收剂以及 CO₂。在工业中吸收的基本流程为, 醇胺类吸收剂从吸收塔顶端进料, 混合气体从吸收塔底端进料, CO₂ 与吸收剂发生化学反应

生成氨基盐，此时的温度约为 40℃，待吸收完成后再将吸收后的溶剂放入解析塔中再生，在解析塔中溶液氨基盐又分解生成 CO₂ 以及纯的吸收剂，解析塔中的温度约为 100~140℃^[20]。

化学吸收法的主要优点是吸收速率高，容量高，成本低廉等，它的缺点主要包括溶剂的再生过程困难，耗能高，且碱性的吸收剂也容易对设备以及环境产生危害。

(2) 物理吸附法

由于化学吸收法存在着许多缺点，许多学者使用固体材料对 CO₂ 进行吸附分离，在物理吸附中，CO₂ 与固体材料上的活性位点通过分子间作用力结合到一起，从来达到选择性分离及捕集 CO₂ 的目的。在物理吸附法中，一般吸收 CO₂ 的过程需要高压以及低温的条件，而 CO₂ 的解吸过程使用低压及高温的条件。物理吸附法的关键在于吸附剂的选用，理想的吸附剂要对 CO₂ 的溶解度和选择性较高，且需要在温度和压力变化的情况下保持其结构稳定，耐酸耐腐蚀，常用的吸附剂有分子筛^[21,22]，活性炭^[23,24]，金属有机骨架材料（MOFs）^[25-27]，金属氧化物^[28,29]等。其中 MOFs 因其孔隙率高，结构多变、可设计的优点，成为研究的热点。物理吸附法具有操作简单，吸收速率高，再生能耗低等优点。虽然多种多样的新型物理吸附剂不断被开发出来，但是很难达到理想吸附剂的条件，要么对 CO₂ 的吸附量和选择性都比较低，要么机械性能较差，很难达到工业上的要求。且物理吸附剂的成本都很高，目前只停留在实验研究阶段。因此如何提高固体材料吸附剂对 CO₂ 的吸收量以及选择性，同时保证吸附剂的机械性能，是将来研究需要解决的主要问题。

(3) 膜分离法

膜分离法分离气体的基本原理是根据不同气体在膜材料中的渗透速率不同从而分离气体。膜分离法具有操作简单，成本低，可连续操作等优点，是最具有应用前景的 CO₂ 分离技术^[30-32]。由于聚合物在工业中的制备技术已经比较成熟，目前工业中最常用的分离膜为聚合物膜。聚合物膜是通过利用各种气体在膜材料中的渗透率差异来实现 CO₂ 分离的，渗透率较高的气体（如 CO₂）会富集在膜的渗透侧，而渗透率较低的气体会富集于膜靠近气源的一侧，从而实现 CO₂ 的分离。因膜越厚气体透过膜所需要的能量就越高，因此其渗透率和选择性之间存在着竞争平衡关系，即渗透率高的膜选择性就低，反之选择性高的膜必然渗透率比较低^[33]，罗伯逊通过大量的实验研究，总结了这种渗透率和选

择性之间的平衡关系，并将其称之为罗伯逊上限，其数学描述如下^[34]：

$$P_i = k\alpha_{ij}^n \quad (1-1)$$

其中 P_i 为第 i 种组分的渗透率， k 为前置因子， α_{ij} 为第 i 种组分和第 j 种组分的选择性， n 是上述曲线中对数曲线图的斜率。在以 $\log P$ 与 $\log \alpha$ 关系曲线中，几乎所有的实验数据点都在这条曲线的下方。

聚合物膜目前已被广泛的应用于二氧化碳分离中，然而聚合物分离膜的厚度通常在几十纳米到几微米之间，这使得二氧化碳的渗透时间较长，严重限制了其分离效率^[35-37]。近年来，二维材料，如多孔石墨烯，COF，MOS₂，GO 等，由于拥有单层原子厚度以及亚纳米的孔径分布，已经被广泛的应用于 CO₂ 等气体的分离^[38-43]。已有的研究表明，二维多孔分离膜能够极大地缩短 CO₂ 的渗透时间，从而提高气体分离的效率。但是气体分子的动力学直径大多分布在 3~6 Å^[44]，这就要求膜的孔径精度很高。为了实现这一目标，科学家发展了许多手段来生成亚纳米孔如电子束轰击，离子束轰击和化学/等离子体刻蚀等。然而在二维材料中精准的形成高密度的亚纳米孔在技术上依然存在着很大的困难，且各种方法的成本都比较较高，难以进行规模化应用。

1.2 研究依据和研究意义

膜分离法较其它方法相比具有操作简单、节能、高效、环保的优点，是最有前途的分离方法之一。膜的分离效率体现在选择性和渗透能力上。目前工业中使用的 CO₂ 分离膜材料大都是有机物聚合交联形成的三维多孔膜，其孔径分布不均匀，为了保证气体分离的选择性，通常厚度较大。这必然导致了 CO₂ 渗透率的下降，影响 CO₂ 分离的效率，在聚合物膜中，渗透率和选择性很难兼得。

如何在保证渗透率的前提下，大幅的提高气体的选择性是膜分离技术需要解决的关键问题之一。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，高度有序的空间结构，其分子渗透率较传统三维材料提高了好几个数量级。当二维材料有着合适大小的纳米孔之后就能实现良好的 CO₂ 分离性能，其渗透率和选择比都比较高。但是 CO₂ 的动力学直径只有 3.3 Å，虽然工业中有电子束轰击、离子辐射和等离子体刻蚀等制孔方法，但是在 CO₂ 材料中实现高密度，高精度，尺寸均一的纳米孔依然困难重重，且成本居高不下，难以实现工业化应用。

2017年,浙江大学彭新生教授课题组率先将1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM][BF₄])用浸渍法填充到二维材料MoS₂中,所制成二维材料离子液体支撑膜(2D-SILM)具有良好的CO₂分离性能,CO₂渗透率高达47.88 GPU,并且CO₂/N₂的选择性达到了131.42。并且复合膜的稳定性测试表明,该复合膜在长期使用后渗透率和选择性都没有明显的下降。并且该复合膜的制备工艺简单,只需要将离子液体填充到二维材料层间就能实现CO₂的分离,不需要在二维材料中制造精准尺寸的纳米孔。这些优点使复合膜成为了一种很有应用前景的CO₂分离膜材料。然而目前对这种复合膜高效CO₂分离的微观机理尚不明确,进一步提高其CO₂分离效率的策略尚不清晰。因此本论文开展了2D-SILM分离CO₂机制的探究,并对其提高分离效率的策略进行了初步探索。

1.3 研究内容及技术路线

在本文中我们采用分子模拟的方法,对二维材料以及离子液体复合膜的CO₂分离性能进行研究,主要内容如下:

(1) 离子液体微观结构及其与气体分子的相互作用研究

为了深入明确复合膜高效分离CO₂的物理机制,以及二维材料对离子液体结构的影响。我们构建了离子液体与二维材料的复合膜进行气体分离研究。通过计算阴阳离子的密度分布,相互作用能等参数,并且将之与体相的离子液体进行对比,明确二维材料对离子液体的结构产生的影响。并且通过计算不同的气体分子与复合膜之间的相互作用,明确结构对相互作用的影响,从而深入挖掘复合膜高效CO₂分离的物理机制。

(2) 2D-SILM的离子液体浓度以及外加电场对分离膜CO₂分离性能的影响

二维材料层间的离子液体起到分离CO₂的作用,离子液体的浓度也会对CO₂的分离性能产生影响,离子液体的浓度越高,复合膜层间的自由体积越低,自由体积是层间气体扩散的主要通道,能够决定CO₂的分离性能,研究离子液体浓度对CO₂分离性能的影响,进而找到一个合理的离子液体浓度,可以为2D-SILM的工业应用提供参考。

我们还研究了外加电场对2D-SILM的CO₂分离性能的影响,与其它种类的溶剂不同,离子液体中的阴阳离子分别带一个单位负电荷和一个单位正电荷,在电场的作用下能够阴阳离子会受到方向相反的电场力,能够增加阴阳离子之间的平均距离,因而提高二氧化碳的渗透率,且在施加电场时,由于没有电流的产生,不会产生很高的能耗,因

此使用外加电场提高 CO₂ 渗透率，具有一定的实用价值。

针对如上的研究内容，研究所采取的技术路线如图 1-1 所示：

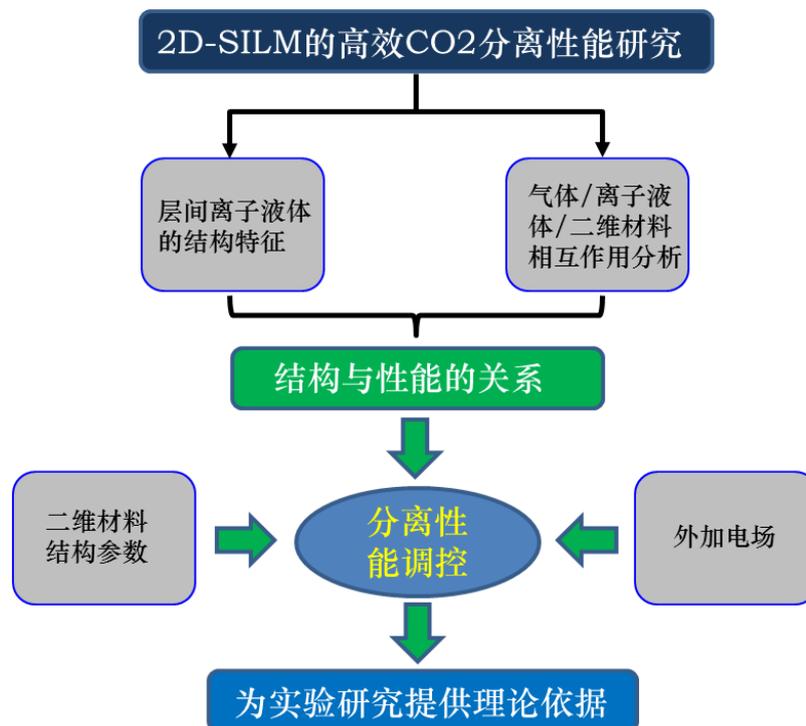


图 1-1 技术路线流程图

Fig. 1-1 Technology roadmap

首先构建 2D-SILM 的气体分离模型，通过统计 CO₂ 和 N₂ 在一定时间内透过复合膜的分子个数，进而得到 CO₂ 的渗透率以及 CO₂/N₂ 的选择性，然后将渗透率的单位转化为 GPU (1 GPU = 3.35 × 10⁻¹⁰ mol × m⁻² × s⁻¹ × Pa⁻¹)，以便与其它膜进行对比，从而评价其气体分离性能。然后通过研究二维材料层间离子液体的结构特征，以及气体分子与离子液体之间的相互作用，并与体相中的离子液体相关参数进行对比，明确复合膜高效 CO₂ 分离的微观机制，最后通过调整离子液体的浓度以及施加外加电场对离子液体的结构和性能进行进一步的调控，以便进一步提高其 CO₂ 分离性能，研究的目的是为后续的实验研究和工业化应用提供一定的参考依据。

第二章 二维材料及离子液体分离 CO₂ 的研究现状

2.1 二维材料在 CO₂ 分离中的应用

石墨烯等二维材料具有纳米级的厚度，在气体分离过程中可以达到很高的渗透率，同时也具有一定的热稳定性和化学稳定性以及良好的机械强度，一直是气体分离领域研究的热点。许多学者在石墨烯表面上打孔制成纳米多孔石墨烯（nanoporous graphene, NPG）并测试了其气体分离性能，Boutilier 等^[45]学者用离子轰击的方法在石墨烯上形成了高密度、亚纳米尺寸的孔，经测试其 CO₂/H₂ 的分离性能超过了聚合物膜的罗伯逊上限（图 2-1），该研究结果促进了 NPG 在气体分离领域的研究。

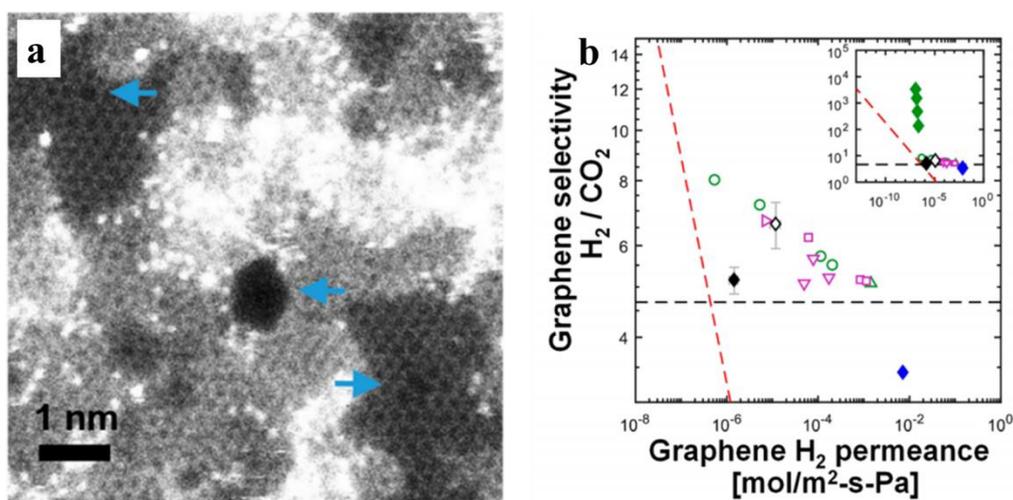


图 2-1 (a) 石墨烯纳米孔的扫描电镜图像 (b) 多孔石墨烯 H₂/CO₂ 分离性能

Fig. 2-1 (a) TEM image of porous graphene (b) The H₂/CO₂ separation performance of NPG and the comparison with other membranes

白博峰^[46]团队使用分子动力学模拟的方法研究了 NPG 的 CO₂/N₂ 的分离性能，他们预测当孔径为 3.4 Å 时得到的 NPG 膜具有最优的 CO₂ 分离性能，理想分离比为 300。虽然 NPG 是一种性能优异的 CO₂ 分离膜材料，但是实际应用中存在着打孔困难的问题，因此人们的研究中心转向了其他的二维材料，如氧化石墨烯（GO），氧化石墨烯具有层状的结构，制备成本低，能够大规模制备，因而成为了研究的重点，研究发现通过抽滤的方式可以得到氧化石墨烯层状膜，并且通过控制抽滤可以得到不同的 GO 层状膜，层间通道可以带来一定的尺寸选择性，同时膜表面的官能团也能够带来一定的选择性，Park^[47]等学者发现通过调控 GO 层间的堆叠结构就能够调节气体分离性能，且在 GO 层

间引入少量的水能够进一步提高 CO₂/N₂ 的选择性，而渗透率不会有明显的降低。这是因为 CO₂ 能够溶解于水而 N₂ 不能，他们合成的 GO 的 CO₂/N₂ 的选择性最高可以达到 100 以上，其分离效率也超过了聚合物膜的罗伯逊上限，GO 膜由于其优异的综合性能，引起了学者们的广泛关注，但是由于 GO 层间的结合力较弱，在压力的作用下 GO 的层状结构会发生解离，进而失去分离能力，因此在实现工业化之前，首先需要提高 GO 的稳定性。许多学者为了提高 CO₂ 分离膜的机械稳定性，将氧化石墨烯片掺杂到聚合物膜中制成混合基质膜^[48] (mixed matrix membranes, MMMs)，取得了良好的效果。南京工业大学的学者利用氧化石墨烯表面上的含氧官能团与聚醚嵌段酰胺 (PEBA) 链之间形成的氢键作用，将 GO 与 PEBA 紧密结合在一起制成混合基质膜^[49]，如图 2-2，并测试了其稳定性，发现在连续使用 6000 min 时，其 CO₂ 分离性能依然没有明显降低。

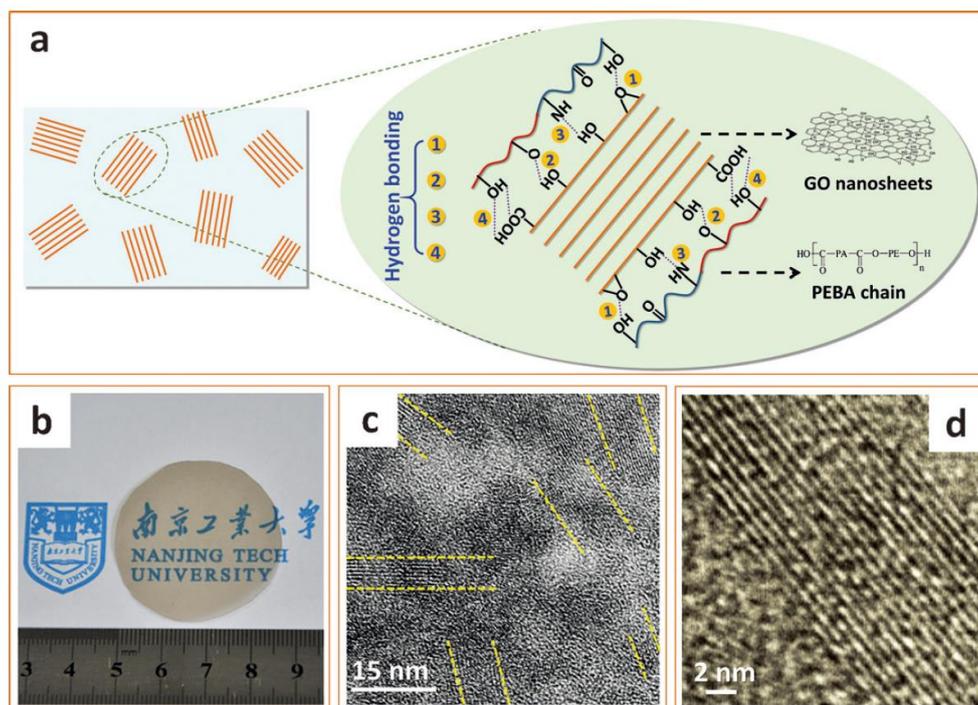


图 2-2 (a) GO 与 PEBA 链之间通过氢键作用组装成混合基质膜示意图，(b) GO 薄膜的数码照片，(c) 总览 (黄色虚线是为了清楚显示在该区域内的 GO 层)，(d) GO 基膜的 TEM 图像

Fig. 2-2 (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

除了氧化石墨烯，还有许多层状二维材料也具备 CO₂ 分离的能力如 MoS₂，MXene

等，王海辉^[50]等通过分子动力学模拟的方法深入研究了 MXene 膜对 CO₂，CH₄ 和 N₂ 等气体的分离效果和分离机理，并且系统的研究了 Mxene 的结构参数对气体分离性能的影响（图 2-3），研究发现气体在 MXene 层间主要有两种扩散机制，克努森扩散和促进传递机制，通过调整 MXene 的结构可以调节其气体分离性能，满足不同的实际应用。

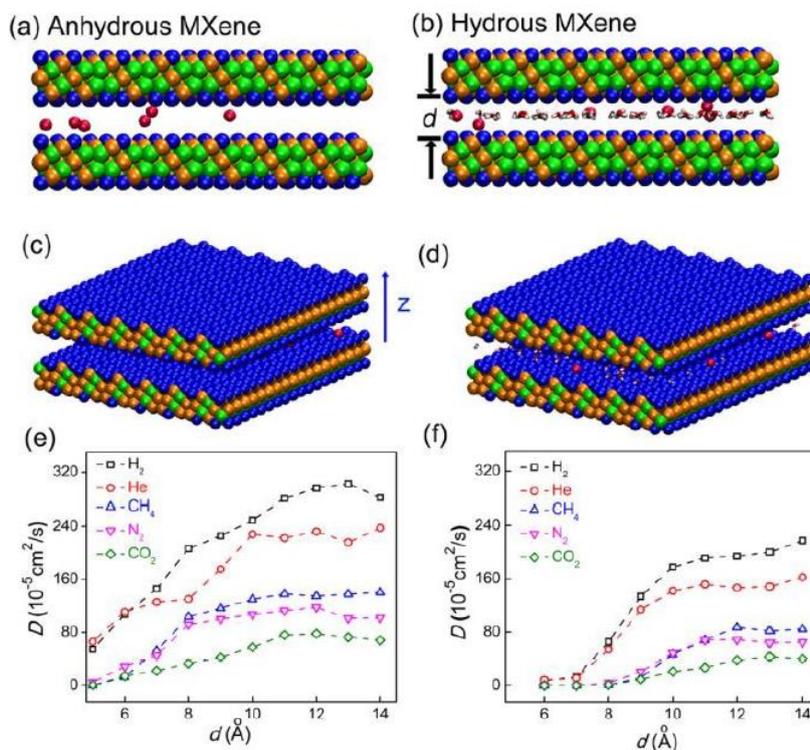


图 2-3 分子模拟构型图，其中 6 个氦分子在无水 MXene (a, c) 或含水 MXene (b, d) 中扩散。氦、氧、钛原子分别被画成红色、蓝色、橙色、绿色的球；水分子被画成红色和白色的线。
(e, f) 不同层间距的无水 MXene 和含水 MXene 中的气体扩散系数

Fig. 2-3 Snapshot of simulation systems, where 6 He molecules diffuse in anhydrous MXene (a, c) or hydrated MXene (b, d, also referred to as MXene). He, O, Ti, C atoms are drawn as red, blue, orange, green balls respectively; water molecules are drawn as red and white lines. (e, f) Gas diffusion coefficient, D , in anhydrous MXene (e) or MXene (f) with different interlayer distance.

综上所述，大量的理论和实验工作都表明，由二维材料制备的气体分离膜材料展现出了良好的 CO₂ 分离性能，主要有两种分离方法：一种是在二维材料表面上打孔，另一种是合成具有一定层间距的层状二维膜材料，通过层间进行分离，然而气体分子的尺寸大多在 3~6 Å，因此不管用哪种方法都对制膜技术提出了很大的挑战，二维材料的稳定性也是需要解决的关键问题之一，利用二维材料进行气体分离的工业化应用还需要努力。

2.2 离子液体在 CO₂ 分离中的应用

2.2.1 离子液体的性质及其 CO₂ 分离性能研究

离子液体是一种液体状态的盐，它只含有阴阳离子而不含任何溶剂，任何不分解也不蒸发的盐在高温融化时都会变成离子液体，例如 NaCl，在 801 °C 下融化成液体，并且只含有 Na⁺和 Cl⁻。通常情况下离子键的结合强度介于范德华力和共价键之间，因此大部分盐类的熔点都比分子晶体高，但是也有一些盐类，在室温甚至更低的温度下依然保持液态，例如 1-乙基-3-甲基咪唑（BMIM）阳离子的化合物，[BMIM⁺][Cl⁻]在 21 °C 下融化^[51]，而 1-丁基-3,5-二甲基吡啶溴化物的玻璃化转变温度甚至低于-24 °C^[52]。这一类离子液体统称为室温离子液体（room temperature ionic liquids, RTILs），它们的阳离子通常是体积大且不对称的有机阳离子，而阴离子的范围比较广泛，包括简单卤化物以及无机阴离子（如四氟硼酸盐和六氟磷酸盐），大型有机阴离子（如双三氟酰胺、三氟盐酸或甲苯磺酸）等^[53,54]，正是因为阳离子或者阴离子的不对称性使得此类离子液体结晶困难，因而在室温下依然能保持液态，图 2-4 中列出了室温离子液体常见的阳离子以及阴离子^[55]。

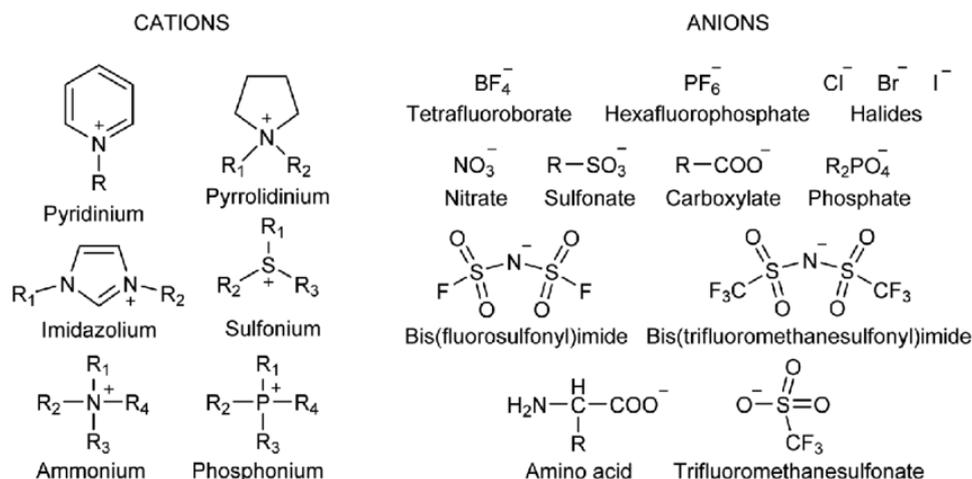


图 2-4 常见的室温离子液体的阳离子以及阴离子

Fig. 2-4 Common cations and anions for RTILs

室温离子液体有着许多独特的物理化学性质，例如在 0~300 °C 下依然保持液态，且 RTIL 有着极低的蒸气压^[56,57]，这使得离子液体能够成为良好的 CO₂ 吸收剂，首先离子液体由于不易挥发不会污染空气，在实际工业应用中离子液体的损耗也会很低，其次极低的蒸气压也会降低 CO₂ 提取以及溶剂再生时的能量损耗。有学者的模拟计算结果表

明, 采用 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐[BMIM][Ac]作为溶剂吸收 CO₂, 与工业上的单乙醇胺 (MEA) 相比, 能够减少至少 16%的能量损耗, 降低 11%的工艺设备投资, 同时也会减少 12%的设占地面积^[58]。另有研究表明, 体积分数为 60%的离子液体水溶剂用于 CO₂ 捕获的能量需求低于 MEA 溶剂, 可以节约 12%到 16%的能量^[59]。离子液体由于其独特的性质, 提供了一种既经济又节能的分离工业废气 CO₂ 的方法。

使用室温离子液体分离 CO₂ 的历史可以追溯到 1999 年, Blanchard 等首次报道了 CO₂ 在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸 ([BMIM][PF₆]) 的溶解度在 40 °C 和 93 bar 时高达 0.72 摩尔分数^[60], 从此之后, 用离子液体分离二氧化碳逐渐成为了研究的热点, 并且研究的热度逐年增加, 研究主要集中在以下几个方面: (1) 设计合成新种类的离子液体, 尤其是功能化离子液体 (task-specific ionic liquids, TSIL), 由于引入了许多亲 CO₂ 的官能团, 如氨基, 这些功能化离子液体对 CO₂ 的吸附能力有着很大的提升^[3, 59, 61]; (2) 把离子液体填充到聚合物等其他材料中合成支撑离子液体膜 (supported ionic liquids membrane, SILM) 从而对离子液体进行改性, 改性的目的是根据特殊的应用需求, 调节离子液体的物理化学性质, 以调控其 CO₂ 分离性能, 或者与其他的溶剂混合使用^[62-67]。在 CO₂ 分离中, 对离子液体进行改性的目的是提高离子液体对 CO₂ 的溶解能力和选择性, 降低离子液体的粘度, 以便降低 CO₂ 在膜内传输的阻力; (3) 对含有离子液体, 二氧化碳以及其他组分多元体系的物理化学性质进行评价和预测, 以便建立多元体系热力学模型^[68-71]; (4) 离子液体吸附二氧化碳过程中的传输性质, 吸附动力学研究以及工业中用离子液体捕获二氧化碳的成本和能耗评估以及与现有工艺的对比^[72-74]; (5) 离子液体毒性以及对环境影响的风险评估^[75-77]。

为了进步提高离子液体对 CO₂ 的溶解能力, 许多学者通过在离子液体的分子结构中引入亲 CO₂ 的官能团 (如氨基), 设计了很多功能化离子液体, CO₂ 能够与 RTILs 上的官能团紧密的结合, 大大提高了离子液体对 CO₂ 的溶解能力, 也提高了离子液体的选择性。Bates 首次合成了一种由咪唑类阳离子组成的功能化离子液体[NH₂p-bim][BF₄], 其中伯胺部分与阳离子共价连接, 并且提出了一种功能化离子液体与二氧化碳的反应机理, 这种反应类似于有机胺与二氧化碳的反应。经测试 CO₂ 在[NH₂p-bim][BF₄]中的溶解度接近理论最大值 (0.5 mol CO₂/mol IL) 与醇胺对 CO₂ 的溶解度相当^[78]。除了对阳离子进行修饰的功能化离子液体还有一种阴离子改性的功能化离子液体四丁基磷酸氨基酸

[P(C₄)₄][AA], 这种离子液体的 CO₂ 溶解度与[NH₂p-bim][BF₄]相当^[79]。为了进一步提高 CO₂ 在离子液体中的溶解度, 学者们又设计了阴阳离子同时改性的功能化离子液体, 蛋氨酸[P₆₆₆₁₄][Met]和脯氨酸 [P₆₆₆₁₄][Pro], 这种离子液体以化学计量比为 1:1 的比例吸收 CO₂, 远远高于前两种功能化离子液体以及工业中应用的醇胺类有机溶剂, 且从头算分子动力学模拟和红外光谱都证明了这一化学计量比^[80], 又因为离子液体具有极低的饱和蒸气压, TSILs 在真空以及高温 (80 ~ 100 °C) 的条件下很容易再生, 这使得功能化离子液体成为了一种非常有应用前景的工业 CO₂ 吸收剂。

2.2.2 离子液体支撑液膜在 CO₂ 分离中的应用

离子液体支撑膜 (support ionic liquids membranes, SILMs) 是指将离子液体通过范德华力以及静电力等分子间作用力固定于多孔材料内形成致密的复合液膜的膜材料。支撑膜内的离子液体既可以是室温离子液体也可以是功能化离子液体, 支撑体包括有机膜, 如聚偏氟乙烯膜 (PVDF)、聚四氟乙烯膜 (PTFE)、聚醚砜膜 (PES) 等聚合物膜, 也包括许多无机膜, 如 SiO₂ 多孔膜, γ -Al₂O₃ 多孔膜, 无序多孔碳以及 MOFs、ZIFs 等新型多孔材料。

SILMs 的概念是由 Scovazzo 等学者首次提出的^[81], 他们将咪唑类离子液体 [BMIM][PF₆]通过浸渍法吸附到 PES 膜中首次制成了聚合物支撑离子液体膜, 其 CO₂/N₂ 选择性高达 29, 同时 CO₂ 渗透率达到了 208 Bar, 其 CO₂ 分离性能已经高于当时已有的分离膜材料。随着学者们不断的研发新型离子液体以及多孔膜制备工艺的成熟, 离子液体支撑膜的 CO₂ 分离性能也变得越来越好, 已经被广泛的应用于 CO₂ 分离领域, 许多 SILMs 的 CO₂ 分离性能也已经超过了聚合物膜的罗伯逊上限。一般情况下, 起到 CO₂ 分离作用的是膜内的离子液体, 多孔材料起到支撑体的作用, 能够决定 SILMs 的稳定性。Scovazzo 等学者考察了大量的聚合物/咪唑类离子液体支撑液膜的 CO₂ 分离机理。实验发现 CO₂/N₂ 以及 CO₂/CH₄ 等混合气体的混合选择性和理想选择性之间近似相等, 这说明 SILMs 中不存在气体的竞争吸附所导致的混合选择性和理想选择的差异, 这表明混合气体在这些 SILMs 中的渗透机理为溶解扩散机理^[81], 吴有庭等学者比较了 CO₂ 在 [BMIM][BF₄]和[BMIM][PF₆]中的渗透系数, 这两种离子液体的 CO₂ 溶解度相近, 但是粘度相差很大, 实验结果表明两种离子液体液膜中的 CO₂ 渗透系数相差不大, 这说明 CO₂ 在其中的渗透机理为溶解扩散机理^[82]。李亚欣等在实验上制备了 [N₂₂₂₄][maleate]/PES 和

[N₂₂₂₄][malonate]/PES 等功能化离子液体支撑液膜，并研究了其 CO₂ 渗透机制。他们发现 CO₂ 可以与离子液体发生可逆的化学反应，SILMs 膜的 CO₂/N₂ 的选择性达到了 200 以上，CO₂ 在膜内的渗透机理为促进传递机理^[83]。许多学者对离子液体支撑液膜的 CO₂ 渗透机理研究都表明，在室温离子液体支撑液膜中 CO₂ 的传递机制是溶解扩散机理，而在功能化离子液体支撑液膜中 CO₂ 的渗透机制是促进传递机理。

离子液体支撑液膜不仅具有很高的 CO₂ 分离性能，同时也具有优异的稳定性和离子液体极低的蒸汽压以及和多孔膜之间较强的分子间相互作用，使得离子液体在使用过程中的损耗极低，因而能保证 SILMs 的稳定性。Scovazzo 等考察一系列 SILMs 在连续工作最高 106 天后的 CO₂ 渗透率和选择性，发现 SILMs 的渗透率和选择性没有明显的变化，这说明 SILMs 膜具有极高的稳定性^[84]。Neves 等将 [BMIM][BF₄]、[BMIM][Tf₂N] 等离子液体填充到亲水性 PVDF 膜中制成 SILMs，并考察其压力稳定性。研究发现当压力增大到 200 KPa 时 [BMIM][Tf₂N] 的损失率为 25%，而 [BMIM][BF₄] 的损失率仅为 5%，这是因为 [BMIM][BF₄] 与多孔材料基底同为亲水性材料，其分子间相互作用更强，因而压力稳定性更强，这说明选择润湿性相同的离子液体与多孔材料能大幅提高 SILMs 的压力稳定性^[85]。Park 等学者将 [BMIM][BF₄] 负载于 PVDF 膜中制成离子液体支撑液膜，并测试了其高压稳定性，他们发现将压力由 200 KPa 增加到 500 KPa 时，H₂S/CH₄ 的选择性由 150 增大到 250，这表明所制成的离子液体支撑液膜具有良好的高压稳定性，而这种选择性的原因是 H₂S 等酸性气体与 ILs 之间有着更强的相互作用，增大压力提高了液膜表面 H₂S 的浓度^[67]。许多学者也研究了 SILMs 在水中的稳定性，Fortunato 等用 [BMIM][PF₆] 和 PVDF 合成了 SILMs，并测定了其在接触水之后的离子液体损失率，实验表明，SILMs 在损失一部分离子液体之后依然保持稳定^[86]。赵薇等学者测试了 PES/[BMIM][BF₄] 离子液体支撑液膜中离子液体含水量对 CO₂ 分离性能的影响，实验发现，当含水量逐渐增加时，CO₂ 的渗透率也逐渐增加，这是因为随着离子液体的粘度降低，CO₂ 的扩散速率有所增加。然而当进一步增加离子液体含水量时，复合膜的 CO₂ 渗透率就会降低，这是因为水含量较高的离子液体的 CO₂ 溶解度降低了^[87]，这些研究充分表明了离子液体支撑液膜具备一定的防水性能，离子液体支撑液膜优异的综合性能，使其成为了工业中应用非常广泛的 CO₂ 分离材料。

第三章 WS₂-SILM 分离 CO₂ 的分子模拟研究

3.1 引言

二氧化碳的大量排放造成了温室效应等严重的环境问题，影响人类的生存。二氧化碳的捕集和封存（CCS）被认为是降低大气中 CO₂ 含量的最有效的方法，CCS 的第一步就是二氧化碳的分离，目前工业中有许多分离 CO₂ 的方法，其中膜分离技术，因其高效环保，易于操作是最有应用前景的二氧化碳分离技术，目前工业中使用的 CO₂ 分离膜材料多为聚合物材料，为了维持较高的选择性，其厚度较厚通常在微米级，导致 CO₂ 的渗透率比较低，如何在维持选择性不变的基础上提高 CO₂ 分离的效率，是工业中需要解决的难题之一。

二维材料，例如多孔石墨烯，氧化石墨烯，MXene 等被认为是新型的高效 CO₂ 分离膜材料，二维材料由于其原子级的厚度，能够大大提高 CO₂ 的渗透率，研究表明其 CO₂ 渗透率能够比传统的聚合物材料高几个数量级。且绝大多数二维材料都有着良好的热力学稳定性以及化学稳定性，有利于实现工业化。然而使用二维材料进行气体分离需要在二维材料表面精准地制造高密度的、孔径均匀的纳米孔，或者精准地控制二维材料的层间距，这对制膜技术提出了很大的挑战，难以实现工业化的应用。

近期浙江大学彭新生教授课题组利用浸渍法，将离子液体[BMIM][BF₄]填充到 WS₂ 层间制成了二维材料离子液体支撑膜，并测定了其 CO₂ 分离性能。实验发现所制成的复合膜具有超高的 CO₂ 分离性能，其中 CO₂/N₂ 的渗透率为 50 GPU 选择性高达 120，超过了聚合物膜的罗伯逊上限。更重要的是这种复合材料制备工艺简单，因为起分离作用的为层间的离子液体，二维材料起到支撑作用，因此无需精准地控制二维材料的层间距也能得到很高的 CO₂ 选择性。所制备的膜材料也具有良好的热力学和动力学稳定性，彭新生团队测试了复合膜的稳定性，他们发现 WS₂-SILM 在连续工作 100 小时后渗透率和选择性没有明显的变化^[88]。WS₂-SILM 的这些优势，使其成为了一种极具应用前景的 CO₂ 分离膜。然而这种复合膜高效分离 CO₂ 的机理尚不明确，其构效关系不清晰，难以进行进一步的结构的调控和性能优化。因此在本章中我们将详细研究 WS₂ 层间离子液体的结构特征，并与体相离子液体进行对比，从而揭示层间受限空间内离子液体的结构特性，揭示其高效运输 CO₂ 的内在机制；同时进一步考察待分离气体分子与复合膜间的相互作用

用，分析 CO₂ 选择性分离的微观机制，目标是为实验研究提供一定的理论依据。

3.2 模型方法

3.2.1 模型构建

离子液体：我们使用 Materials Studio 软件中的 Visual 模块构建了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, [BMIM][BF₄]) 离子液体，并且用 Canongia Lopes 所开发的离子液体全原子 OPLS 力场分别对 [BMIM][BF₄] 的结构进行了几何优化以及电荷分配，以得到最稳定的构型，最后得到的阳离子和阴离子的结构以及电荷如图 3-1 所示，阳离子带一个单位正电荷，阴离子带一个单位负电荷。

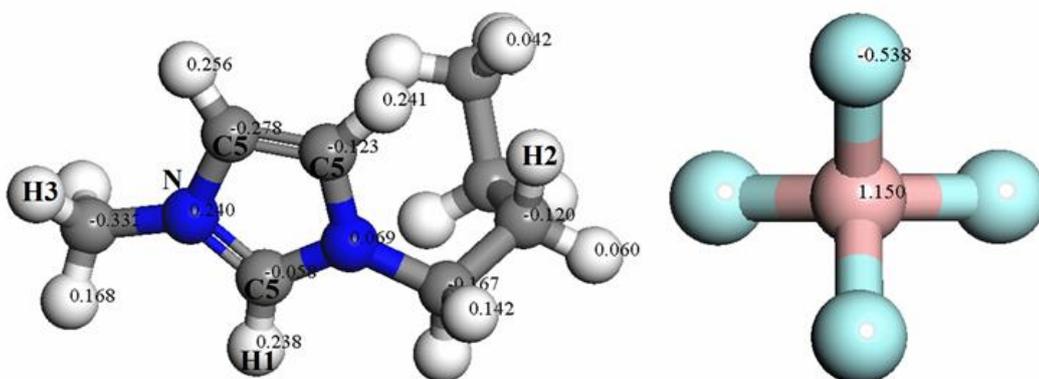


图 3-1 离子液体的阳离子（左）以及阴离子（右），及其所带电荷，其中白色，灰色，蓝色，粉色和青色小球分别代表氢原子，碳原子，氮原子，硼原子和氟原子

Fig. 3-1 The structure and atom charge of cation and anion, and the white, gray, blue, pink and cyan spheres represent hydrogen, carbon, nitrogen, boron and fluorine atoms respectively

复合膜气体分离模型：以图 3-2 为例，我们建立了如图所示分子模型来考察复合膜的 CO₂/N₂ 分离性能，用两层 WS₂ 片和四片石墨烯构成了气体分离膜，WS₂ 的层间距为 1.2 nm，其面积为 51.13 Å × 41.47 Å，为了考察离子液体浓度变化对气体分离性能的影响，我们在 WS₂ 层间分别放置了 30，40 和 50 对离子液体并把这些复合膜分别命名为 IL-30，IL-40，IL-50。在不同模型的左侧腔室中分别放置了 86 个 CO₂ 或者 N₂ 分子以考察 CO₂ 和 N₂ 的渗透率。根据理想气体状态方程，左侧腔室气体的初始压强约为 1 MPa。高于实际工业中的压强，这是为了在有限的模拟时间内获得更多的气体分子从而得到尽量精确的数据。已有的研究表明，气体的渗透量和压力近乎成正比，因此可以从高压的渗透量数据得到在实际压强中的渗透量数据。右侧腔室为气体渗透的真空室，长度为 90

Å，在模型的最左侧和最右侧分别放置了 2 个石墨烯片来阻挡气体分子，为了在有限的尺度的模拟中尽量得到接近真实条件的数据，三个方向都设置了周期性边界条件，整个模型的尺寸为 51.13 Å × 41.47 Å × 310 Å。

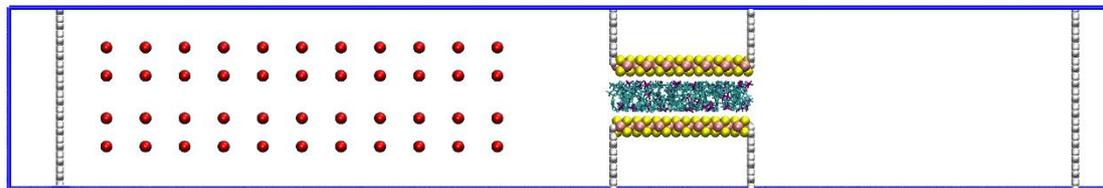


图 3-2 WS₂-SILM 气体分离模型图，其中白色，灰色，红色，粉色和黄色小球分别代表氢原子，碳原子，氧原子，钨原子和硫原子

Fig. 3-2 The gas separation model of WS₂-SILM and the white, green, red, pink and yellow balls denote hydrogen, carbon, oxygen, tungsten and sulfur atoms respectively

3.2.2 模拟细节

模拟中采用 Lennard-Jones (LJ) 势能来描述原子的非键相互作用，其数学表达式如下：

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3-1)$$

其中 r 为原子间的距离 ε 与 σ 为势能参数， σ 反应原子的平衡距离而 ε 反应了势能曲线的深度，不同的原子有不同的势能参数，不同的力场的同种原子的力场参数也往往是不同的，其中离子液体的势能采用 OPLS-AA 力场描述，具体势能参数详见表 3-1。CO₂ 和 N₂，以及 WS₂ 的势能参数和原子电荷见表 3-2，对于 WS₂，我们采用了 Materials Project 中晶体库的模型建立了周期性的 WS₂ 晶体，然后使用 Gaussian 09 软件对 WS₂ 进行了几何构型的优化，并且使用 MS 中的 DMol3 模块计算了原子电荷，其中泛函采用 B3LYP 形式，基组选用 6-31G，我们建立了由几个周期单元组成的 WS₂ 模型来实现计算电荷以得到更精准的电荷。

对于不同原子之间的 L-J 参数我们采用了 Lorentz-Berthelot mixing 规则如式 3-2 所示，为了节约计算资源，非键相互作用的截断半径设置为 12 Å，不计算距离超过 12 Å 的原子间的非键相互作用。

$$\varepsilon_{ij} = \frac{2(\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \cdot \sigma_i^3 \cdot \sigma_j^3}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}, \sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2} \right)^{1/6} \quad (3-2)$$

对于离子液体[EIM][BF₄]的键长、键角、二面角和非正常二面角参数均采用非极化全原子力场 OPLS-AA 的力场形式。CO₂ 和 N₂ 均采用三位点模型 (three-site models)，其中 N₂ 的中心原子只提供电荷，既没有质量也不与其他原子发生相互作用，用 Q 表示 N₂ 中心的虚拟原子。CO₂ 和 N₂ 的电荷以及力场参数来自于 Jiang 的文章^[89]，对于长程静电相互作用，采用 particle – particle particle – mesh (PPPM)算法，模拟系综为 NVT 系综，时间步长为 1 fs，每 1 ps 采集一次数据。每个模型的模拟时间为 30 ns，为了降低偶然性对模拟结果的影响，所有的模拟数据均为 3 次模拟的统计平均值。

表 3-1 离子液体的势能参数

Table. 3-1 L-J parameters of [BMIM][BF₄]

Element	N	C5	C3	C2	H1	H2	H3	B	F
ε (Kcal/mol)	0.170	0.086	0.011	0.011	0.015	0.016	0.016	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 3-2 气体分子以及 MoS₂ 的电荷和势能参数

Table. 3-2 L-J parameters of gas molecules

	CO ₂		N ₂		WS ₂	
	C	O	N	Q	W	S
ε (kcal/mol)	0.0559	0.1600	0.0728	0.0000	0.0670	0.2740
σ (Å)	2.7570	2.5650	3.3180	0.0000	3.0690	4.0350
q / e	0.6512	-0.3256	-0.4084	0.8096	0.7600	-0.3800

3.3 结果与讨论

3.3.1 离子液体浓度对 CO₂ 分离性能的影响

为了探究离子液体在分离二氧化碳中所起到的作用，我们分别统计了 SILM-30，SILM-40 与 SILM-50 的 CO₂ 与 N₂ 的渗透率和理想选择性，渗透率采用的单位为 GPU，模拟结果见图 3-3，从图中可以看出，CO₂ 在 SILM 中的渗透率非常高 (>10⁵ GPU)，这种超高的渗透率得益于二维材料超薄的厚度以及二维材料高度有序的层状结构。随着离子液体浓度的增加两种气体的渗透率都降低，但是 CO₂ 的渗透率降低的更慢，当离子液

体的浓度较低时，N₂ 的渗透率更高。当离子液体的浓度较高时 CO₂ 的渗透率更高，可以看出 CO₂/N₂ 的选择性随着离子液体浓度的增加而上升。这表明在 WS₂-SILM 中，离子液体起到了分离 CO₂ 的作用。

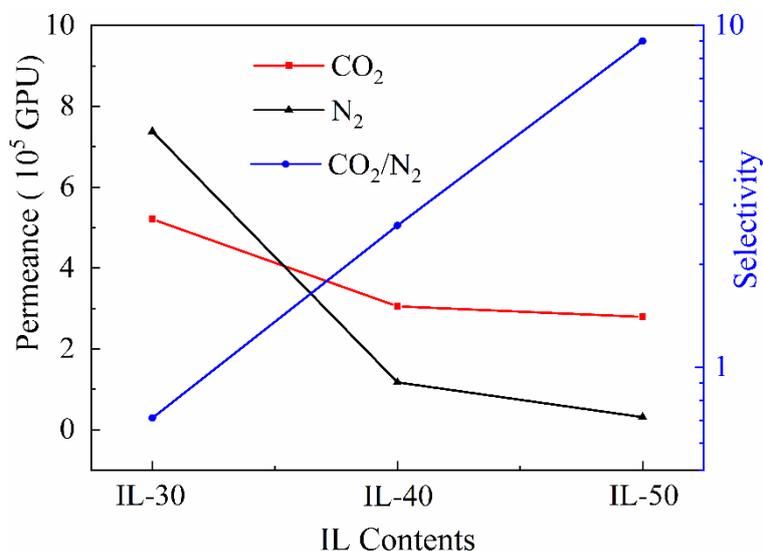


图 3-3 不同浓度离子液体的气体渗透率和选择性

Fig. 3-3 The gas permeance and selectivity of SILM with different content of ILs

为了解释这一现象我们计算了离子液体在 WS₂ 层间的自由体积，因为层间离子液体数目变化，直接影响了自由体积，计算结果详见表 3-3。从表中的数据可以看出，随着层间离子液体浓度的增加，离子液体占据的空间越来越高，层间的自由体积越来越低，从 IL-30 到 IL-50，层间的自由体积降低了大约 40%。图 3-4 是 IL-30 与 IL-50 的模拟构型图，它直观地展示了离子液体自由体积的变化，可以看出，当离子液体浓度较低时，层间具有较大的自由空间，当离子液体的浓度较高时，层间的自由空间极大的降低。

表 3-3 离子液体在 WS₂ 层间的自由体积

Table. 3-3 The occupied volume and free volume of ILs

	IL-30	IL-40	IL-50
Occupied Volume (Å ³)	43103.82	46506.20	46799.95
Freed Volume (Å ³)	9445.542	6043.162	5749.412

当离子液体的浓度较低时，SILM 层间有较大的自由空间可供气体渗透，而 N₂ 与离子液体的相互作用能较低，CO₂ 与离子液体的相互作用能较高，会被吸附于离子液体中，而 N₂ 可以快速的从自由空间中通过分离膜。当离子液体的浓度较高时 CO₂ 的渗透率更高，此时离子液体占据了绝大部分的层间空间，由于自由空间较低，气体与离子液体也

没有发生化学反应，因此此时气体的渗透机理主要是溶解扩散机制。而 CO_2 在离子液体中的溶解度要高于 N_2 ，因此 CO_2 的渗透率会更高。因此在复合膜中离子液体能够对 CO_2 和 N_2 起到分离作用，当离子液体的浓度较低时，复合膜没有 CO_2 分离效果，随着离子液体的浓度增加，SILM 的 CO_2/N_2 选择性快速增加，这说明自由体积对气体分离选择性的影响是非常大的。

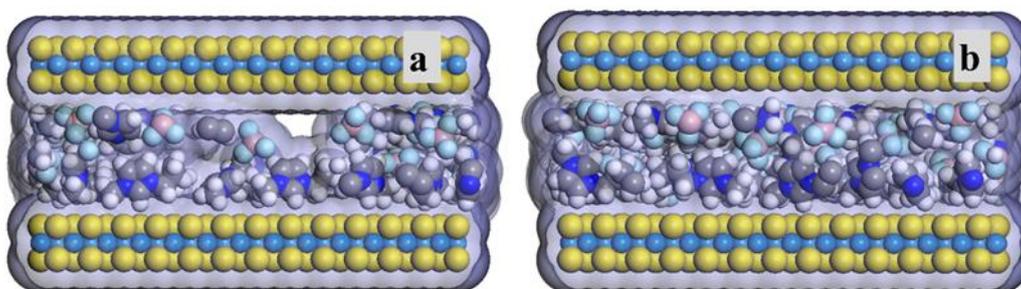


图 3-4 IL-30 与 IL-50 的自由体积构型图

Fig. 3-4 The configuration of free volume for IL-30 and IL-50

3.3.2 复合膜高效 CO_2 分离的物理本质

离子液体在复合膜中起到了分离二氧化碳的作用，以 SILM-50 的模型为例，我们首先计算了 CO_2 、 N_2 与吸附相离子液体之间的相互作用能，以及 CO_2 与体相离子液体的相互作用能，并且将其进行对比，结果如图 3-5 所示。

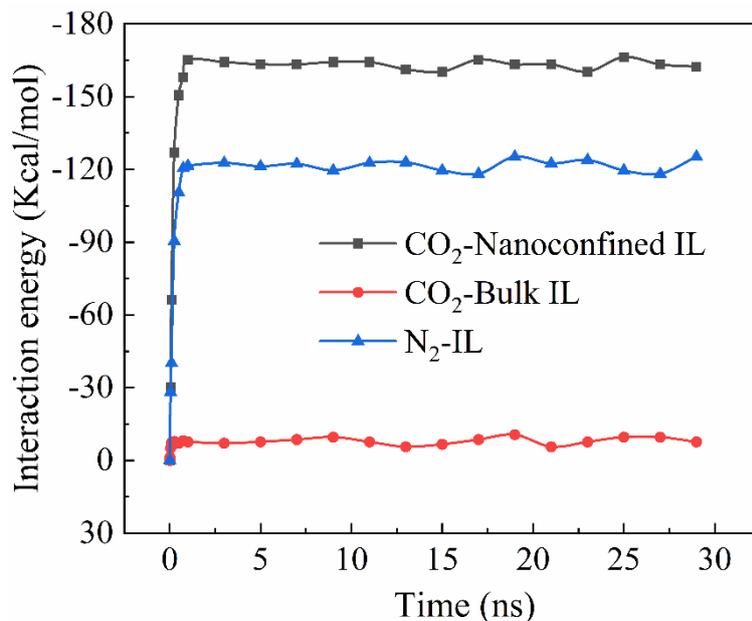


图 3-5 气体与离子液体的相互作用能对比

Fig. 3-5 The comparison of the interaction between gas and ILs

从图中可以看出离子液体与 CO₂ 的相互作用能远远高于离子液体与 N₂ 的相互作用能，因此 CO₂ 在离子液体中的溶解度更高。当离子液体的浓度较高时，气体的扩散机理为溶解扩散机理，此时 CO₂ 透过膜的速度比 N₂ 更快，因而 SILM 具有较高的 CO₂ 选择性。随后我们又计算了 CO₂ 分子与体相离子液体的相互作用能，计算发现 CO₂ 与体相离子液体的相互作用能要低于吸附相离子液体的相互作用能，这使得吸附相的离子液体对 CO₂ 的溶解度更大，因而相对于纯离子液体来说，受到二维材料吸附的吸附相离子液体能够进一步提高 CO₂ 的溶解度，从而提高 CO₂ 的渗透率。

为了研究二维材料对离子液体结构的影响，我们计算了离子液体在二维材料层间的吸附结构，如图 3-6 所示是离子液体的阴阳离子在垂直于二维材料方向上的数密度分布曲线（以 SILM-50 为例）：

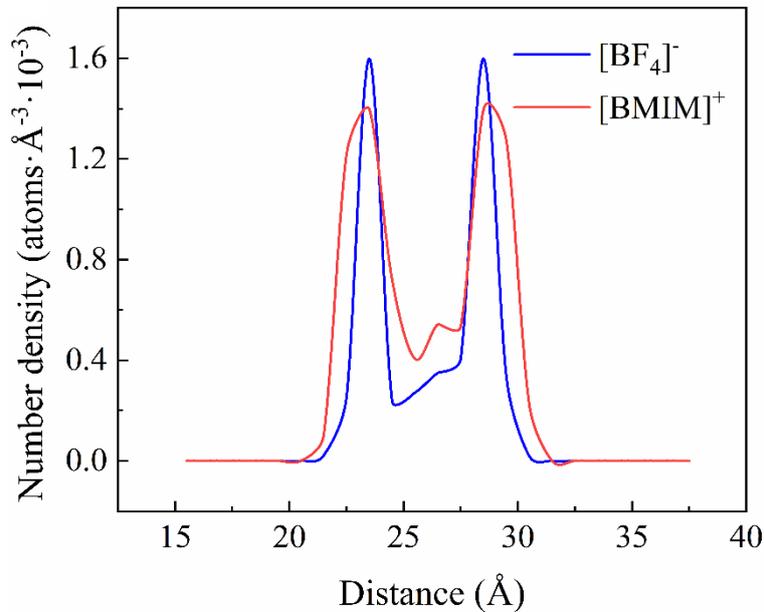


图 3-6 离子液体阴阳离子的数密度分布曲线

Fig. 3-6 Number density profile of anions and cations

从图中可以看出离子液体在 WS₂ 层间形成了一种有序的层状空间结构，且阳离子比阴离子更贴近 WS₂ 片的表面，这是由于 WS₂ 表面暴露的是 S 原子，而 S 原子带负电，会优先吸附带正电的阳离子 [BMIM]⁺。二维材料对离子液体的吸附作用所形成的这种有序的分层吸附结构，能够增加阴离子和阳离子之间的距离，有利于降低离子液体的粘度，研究表明离子液体的粘度越低，则离子液体对 CO₂ 的溶解度就越高，CO₂ 的渗透率就越高^[90]，因而二维材料对离子液体的吸附作用有利于提高 CO₂ 的渗透率。随后我们又计算

了阴阳离子间的相互作用能，每 1 ns 取一个点，如图 3-7 所示，体相离子液体的阴阳离子相互作用能约为-83 Kcal/mol，二维材料中的离子液体的阴阳离子相互作用能为-61 Kcal/mol，这从另一个侧面表明离子液体中阴阳离子的相互作用降低了，进而使得离子液体的粘度降低，从而提高了了 CO₂ 的渗透速率，这些结论表明二维材料通过影响离子液体的吸附结构进而提高了 CO₂ 的分离性能。

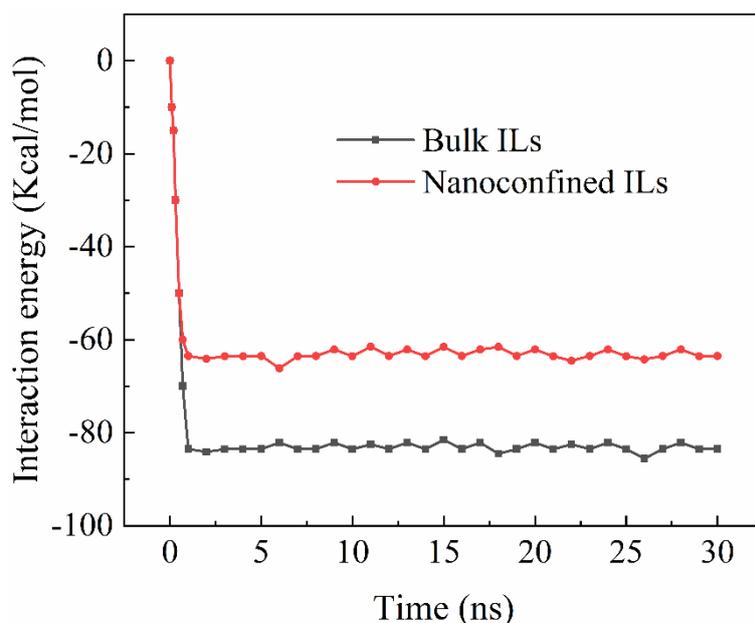


图 3-7 离子液体阴阳离子的相互作用能

Fig. 3-7 Cation-anion interaction energy in bulk and nanoconfined ILs

3.4 本章小结

在本章中我们建立了 WS₂-SILM 的 CO₂ 分离模型，并进行了一系列的分子动力学模拟，首先我们研究了层间离子液体浓度对 CO₂ 分离性能的影响。当离子液体浓度较低时，WS₂-SILM 没有 CO₂ 分离效果，随着离子液体浓度的增加，层间自由空间的体积越来越低，CO₂ 与 N₂ 的渗透率都会降低，然而 N₂ 降低的速率更快，导致 CO₂/N₂ 的选择性快速增加，这表明离子液体的浓度变化对 CO₂ 的渗透率影响不大，所以 CO₂ 在层间主要是以溶解扩散机理进行渗透的，也表明 CO₂ 在离子液体中的溶解度要远远大于 N₂ 在离子液体中的溶解度，我们随后计算的气体与离子液体之间的相互作用能也证明了这一点。随后我们又计算了离子液体在层间的吸附结构，我们发现离子液体在二维材料层间形成了一种非常有序的层状吸附结构，这种吸附结构能够增加离子液体阴阳离子之间的距离，

从而降低阴阳离子相互作用能,降低离子液体的粘度,增加 CO₂ 在离子液体中的溶解度,我们计算的体相与吸附相的阴阳离子相互作用能以及气体与体相以及吸附相离子液体的相互作用能都证明了上述的结论。在 WS₂-SILM 中,离子液体与 WS₂ 都很重要,离子液体提供了选择性,WS₂ 不仅起到了支撑的作用,也有效降低了离子液体的粘度,提高了 CO₂ 渗透率。

第四章 外加电场对复合膜 CO₂ 分离性能的影响

4.1 引言

二维材料离子液体支撑膜具有良好的 CO₂ 分离性能，同时也具有良好的热力学和化学稳定性，在 CO₂ 分离领域有着良好的应用前景，在 2D-SILM 中离子液体的浓度和结构对 CO₂ 的分离性能起到了决定性的作用，从上一章的计算中可以认为，调整离子液体的浓度可以得到不同的 CO₂ 分离性能，当离子液体浓度较低时，CO₂ 的渗透率很高，然而选择性会很低，甚至没有分离效果，当离子液体的浓度较高时，CO₂/N₂ 的选择性很高，但是此时 CO₂ 的渗透率就会变得很低，渗透率和选择性似乎无法兼得，它们之间始终存在着一种权衡的关系 (trade-off)。而在实际的工业 CO₂ 分离过程中，不仅要求具有较高的 CO₂ 选择性，同时也要求具有较高的 CO₂ 渗透率，因为渗透率的提高意味着 CO₂ 分离效率的提高，这可以节约很多成本。

因此如何在保证选择性的基础上，尽可能的提高 CO₂ 的渗透率就成为了一个关键性的问题，其中一个方法是开发新的类型的分离膜材料，例如高度有序的多孔材料，MOFs^[91-93]，COFs^[94]，以及混合基质膜^[95-97]等，然而使用这些膜进行 CO₂ 分离时同样存在着选择性和分离比的上界，这是由膜材料的固有性质决定的。另一种方法是引入外界的刺激，例如温度，压力，外加电场等，这些外部的刺激能够调节膜材料的孔径，层间距，或者改变膜与气体分子的相互作用能，以达到提高 CO₂ 分离性能的目标^[98-103]。在这种方法中，使用温度和压力这两种外界刺激往往伴随着巨大的能量消耗，因为通常需要在较大的温度和压力下，膜材料才能发生足够的形变，并且温度和压力对膜材料结构的控制通常精度很低，控制的范围也很小，而使用外加电场(External Electric Field, EEF)对膜材料进行结构改性时，则没有上述的缺点，在 2D-SILM 中施加电场，由于没有电流的存在，不会产生发热，因此电场的能耗也很低，且电场强度的大小可以精确的调控，从而精准的控制气体的分离性能。

在上一章中我们已经知道，二维材料对离子液体的吸附作用，能够改变离子液体的结构，降低离子液体的粘度，从而提高 CO₂ 的渗透率，然而这种吸附作用对离子液体结构的改变作用有限，因此我们希望通过引入外加电场来对离子液体的结构进行进一步的改变，从而进一步的增加复合膜的 CO₂ 分离性能。离子液体与其它的溶剂不同，离子液

体是由带电的阴阳离子组成，阳离子和阴离子在电场中应该会受到相反方向的电场力，因而会相互远离，进一步降低离子液体的阴阳离子相互作用能，从而降低离子液体的粘度，进一步提高 CO₂ 的气体分离性能，并且电场的方向不同，离子液体的结构也不相同，电场的方向决定了阳离子和阴离子中的其中一种是向气源方向移动的，且以前的模拟和实验研究都表明，阴阳离子对 CO₂ 的作用强度是不相同的，所以电场的方向对 CO₂ 的分离性能也会产生影响。

在本章中我们使用 MS 软件，构建了 MoS₂-SILM 和 GO-SILM 的 CO₂ 分离模型，并使用 LAMMPS 软件对复合膜施加一系列的外加电场，进行分子动力学模拟研究，统计了 CO₂ 的渗透率在不同电场中的变化，以及电场对离子液体结构的影响，从而探索外加电场对气体渗透率影响的规律，为工业中的实际应用提供一定的参考。

4.2 MoS₂-SILM 在不同电场下的 CO₂ 渗透率研究

4.2.1 模型构建

气体分离模型：同上一章中采用的离子液体相同，我们采用商业中常用的离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟酸盐（1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, [BMIM][BF₄])，其电荷分布和 LJ 势能参数详见图 3-1 和表 3-1。构建的 MoS₂-SILM 的气体分离模型如图 4-1 所示，考虑到 N₂ 在离子液体中的溶解度较低，电场对离子液体结构的改变所导致的 N₂ 的渗透率变化不明显，因此本章中只考虑了 CO₂ 的渗透率。如图 4-1 中所示的电场的方向被规定为电场的正方向，这个模型可以反映复合膜在不同方向电场下的气体离性能差异，在正向电场下阳离子受到和电场方向相同的力，远离气源的方向，而阴离子受到与电场方向相反作用力从而会靠近气源的方向。

我们用两层 MoS₂ 片构成了一个二维材料狭缝，每个 MoS₂ 片的大小为 50×100 Å²，MoS₂ 片上存在一个 19 Å 的缺陷以供 CO₂ 通过，两个 MoS₂ 片之间缺陷的距离为 38 Å，模型的 y 方向上没有周期性，所以 CO₂ 必须至少需要在离子液体中扩散 38 Å 才能透过膜。两个 MoS₂ 片层之间的层间距为 2.5 nm，以便层间的阴离子和阳离子在电场的作用下更大的空间移动，在两层 MoS₂ 片层之间填充了 180 对离子液体，在模型的最左侧和最右侧有两个石墨烯片，以阻挡气体分子和离子液体。

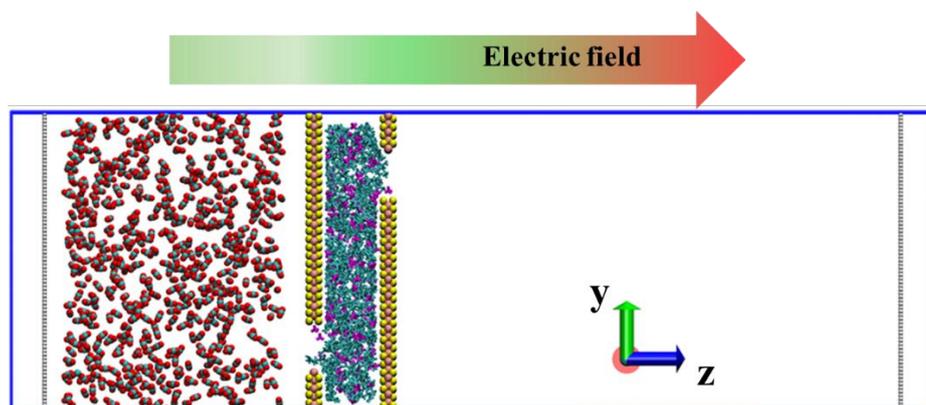


图 4-1 MoS₂-SILM 的 CO₂ 渗透率研究模型图，其中白色，灰色，红色，粉色和黄色小球代表氢原子，碳原子，氧原子，钼原子和硫原子，二硫化钼层间中紫色部分代表阴离子，青色代表阳离子

Fig. 4-1 The configurational picture of MoS₂-SILM model in different EEF. White, green, red, pink and yellow balls denote hydrogen, carbon, oxygen, molybdenum and sulfur atoms respectively. The cyan region denotes cations, purple region denotes anions.

左边 CO₂ 腔室的大小为 50×100×93 Å³，在其中放置了 650 个 CO₂ 分子，根据理想气体状态方程，其初始压强约为 6 MPa，远高于实验中和工业中实际操作的压强，这是为了在有限的模拟时间内使更多的气体通过膜以便得到尽可能精确的统计数据，同时也可以节约模拟的时间。右边真空室的体积为 50×100×160 Å³，真空室的体积较大，为了防止模拟过程中右边腔室压强增加过快导致模拟结果不精确。整个气体分离模型的体积为 50×100×300 Å³。为了使模拟数据尽可能的合理，减少偶然事件对模拟结果的影响，我们在 x 和 z 方向上设置了周期性边界条件。y 方向上没有设置周期性边界条件，这是为了使 CO₂ 需要在离子液体中扩散足够长的距离才能透过 MoS₂-SILM。

4.2.2 模拟细节

所有的模型均采用 LAMMPS 软件进行分子动力学模拟，在模拟的过程中，离子液体[BMIM][BF₄]和 MoS₂ 均采用非极化全原子 OPLS-AA 力场形式，同上一章中描述的一样，CO₂ 仍采用三位点模型（three-site models）进行计算。所有原子间的范德华相互作用均采用 12-6 的 Lennard-Jones 势描述，详见式 3-1，范德华力计算的截断半径被设置为 12 Å，模拟中采用 PPPM 算法计算原子间的长程静电相互作用，离子液体的电荷和力场参数详见表 3-1 和图 3-1，MoS₂ 和 CO₂ 的电荷和力场参数详见表 4-1，不同类型原子之间的范德华相互作用采用洛伦兹-贝特洛混合规则（Lorentz-Berthelot mixing rules）进

行计算，详细的计算方法详见式 3-2。

表 4-1 二氧化碳和二硫化钼的势能参数以及电荷分布

Table. 4-1 Partial atomic charges and Lennard-Jones parameters for CO₂ and MoS₂

	CO ₂		MoS ₂	
	C	O	Mo	S
ϵ (kcal/mol)	0.0559	0.1600	0.0135	0.4612
σ (Å)	2.7570	2.5650	4.2000	3.1300
$q / e $	0.6512	-0.3256	0.7600	-0.3800

如图 4-1 所示，规定 z 轴的正方向为电场的正方向，并且对整个模型施加一系列的外加电场，电场强度的大小为 0.01, 0.03 和 0.05 V/nm，并且对于每种电场强度，都分别施加了正向和反向两种电场，施加电场的方法为对整个模型中所有的 CO₂ 分子以及离子液体上的每个原子，都施加一个对应的电场力，电场力的大小为 qE ， q 为原子电荷， E 为电场强度，带正电的原子受到的电场力方向与电场方向相同，带负电的原子受到的电场力方向与电场方向相反。所有的分子动力学模拟都在 NVT 系综下进行，控温方法采用 Nose-Hoover 热浴方法，在模拟中 MoS₂ 以及阻挡气体分子的石墨烯片被设置为刚体并且保持其位置不变，时间步长设置为 1 fs，每 1 ps 采集一次数据，每个模型的模拟时间为 10 ns，为了降低偶然性对模拟结果的影响，所有的模拟数据都是 3 次模拟的统计平均值。

4.2.3 结果与讨论

将 MoS₂-SILM 在 0.01, 0.03, 0.05 V/nm 的电场强度下，正负两个电场方向的一系列电场中分别模拟 10 ns，并且统计每个模型的 CO₂ 渗透率，统计结果如图 4-2 所示，从图中可以看出，随着电场强度的增加，CO₂ 的渗透率也越来越高，电场对 CO₂ 渗透率的提高幅度较大，在正向电场强度为 0.05 V/nm 时，CO₂ 的渗透率增加的最多，大约提高了 80%。且电场的方向也会对气体的渗透率产生影响，正向电场时渗透率增加的快，反向电场时渗透率增加的慢，且电场强度越高，曲线的斜率越低，这说明当电场强度较高时，CO₂ 的渗透率变化会变慢，这可能是由于电场强度越高，离子液体的阴阳离子发生的位移程度越大，因而其进一步的结构变化会变得越来越困难了。

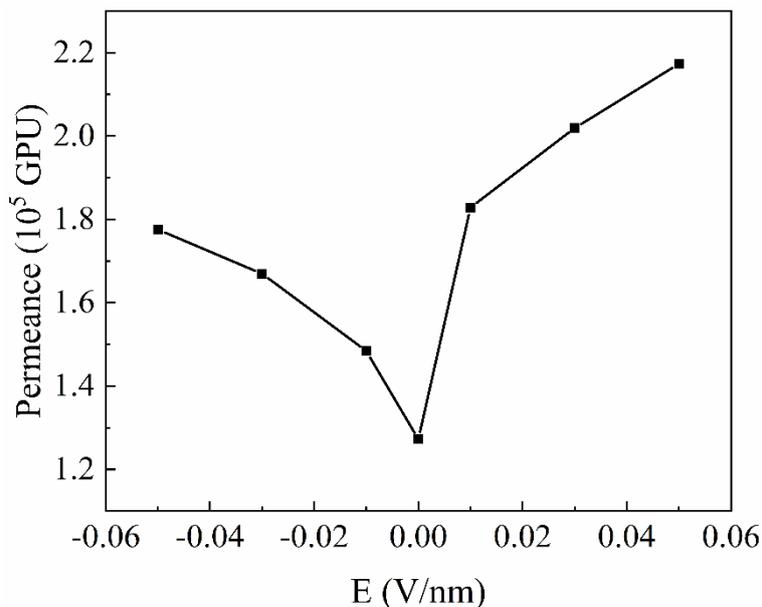


图 4-2 不同电场下气体渗透率

Fig. 4-2 The CO₂ permeance in different EEF

为了解释这一渗透率变化，我们研究了不同电场下的层间离子液体结构变化。首先我们计算了在没有电场时，阴离子和阳离子在垂直于 MoS₂ 片的方向上（即 z 轴）的密度分布函数，如图 4-3 所示，其中 z=0 代表两层 MoS₂ 片的中线位置。从图中我们可以看出，阴离子和阳离子在 MoS₂ 片层中都形成了一种层状吸附结构，且第一吸附层的密度要大于中心吸附层，离子液体第一吸附层的厚度约为 5-7 Å，这一吸附层牢牢吸附了一层离子液体，因而 CO₂ 很难在其中传输，通过提取模拟动画我们可以看出 CO₂ 主要在第二吸附层内传输。阳离子有 4 层吸附结构，而阴离子只有 3 层吸附结构，在最靠近 MoS₂ 片的位置阳离子的密度要高于阴离子的密度，这是因为在 MoS₂ 片层中，暴露在外表面的是带负电的 S 原子优先吸附阳离子，所以最左边和最右边两个峰中阳离子的密度要高于阴离子的，阴离子在 MoS₂ 片层中心位置的密度要高于阳离子的密度，这是因为阳离子大部分都吸附在 MoS₂ 片层表面上。其次无论是阳离子还是阴离子，左边的峰都要略微高于右边的峰，这是因为左边是靠近气源的方向，气源中的 CO₂ 同样会对离子液体的阴离子和阳离子产生吸引的作用，并且 CO₂ 也会吸附在 MoS₂ 片层上，使得左边 MoS₂ 对离子液体的吸附能力要高于右边的 MoS₂ 片层，导致阳离子和阴离子在左侧 MoS₂ 片层上的密度会略高一些，在同样大小的电场力的作用下，离子液体也更容易向左边发生位移。

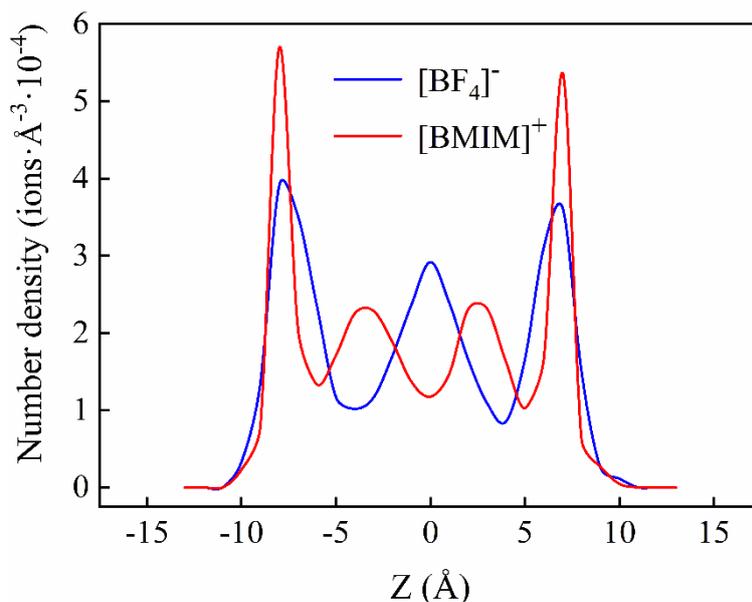


图 4-3 层间离子液体阴阳离子在 Z 轴上的一维密度分布图

Fig. 4-3 density profile of anions and cations

随后我们又计算了阴离子和阳离子在不同电场下（以 0, -0.03 和 0.03 V/nm 为例）的二维密度分布图，其中红色的代表离子出现的概率高，而蓝色的区域代表离子出现的概率低，阴离子的二维密度分布见图 4-4，阳离子的二维密度分布见图 4-5，我们将重点研究了阴离子的密度分布变化。因为实验和模拟研究都表明，离子液体中阴离子与 CO₂ 的相互作用能更强，CO₂ 渗透率的变化主要受阴离子影响。且在二维材料层间，阴离子与 CO₂ 的强相互作用不利于 CO₂ 的传输，阴离子会牢牢的吸附 CO₂ 从而阻碍层间 CO₂ 的扩散，CO₂ 在阳离子中的扩散速度会更快，通过观察模拟动画我们也发现了这一现象，我们还发现，阳离子由于体积较大，且受带负电的 S 原子的静电相互作用很强，在电场作用下发生位移不明显（详见图 4-5），阴离子体积较小在电场的作用下发生位移更明显。

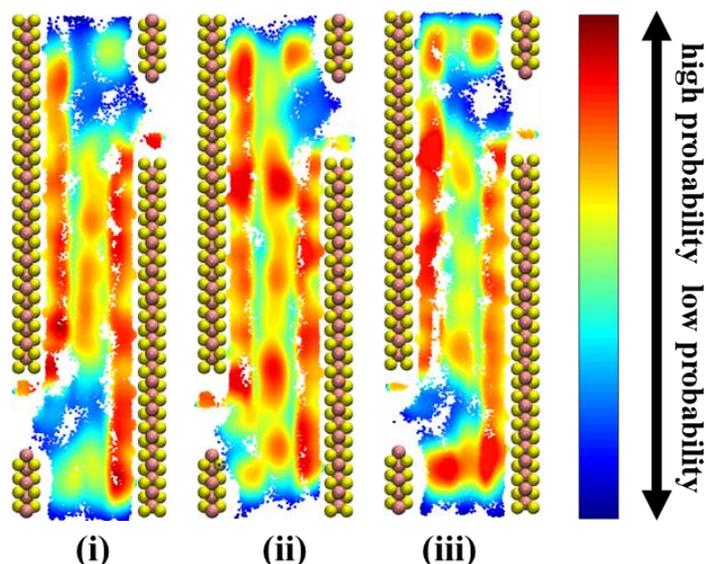


图 4-4 不同电场下阴离子的二维密度分布图，红色区域代表阴离子的密度高，以如下 3 个电场为例，(i) $E = -0.03 \text{ V/nm}$, (ii) $E = 0 \text{ v/nm}$, (iii) $E = 0.03 \text{ V/nm}$

Fig. 4-4 The 2d density map of anions in different EEF, red region indicates the high probability of finding an anion, (i) $E = -0.03 \text{ V/nm}$, (ii) $E = 0 \text{ v/nm}$, (iii) $E = 0.03 \text{ V/nm}$

二维密度分布图比一维密度分布曲线更直观的展示了离子在不同电场下的结构重排情况。我们从图 4-4 中可以直观地看出，与一维密度分布图的结果相同，阴离子在层间为 3 层吸附结构，在电场的作用下阴离子与电场强度方向相反的方向发生位移，中心吸附层的阴离子密度降低。在反向电场的作用下，阴离子位移到右侧的 MoS_2 片，右侧的吸附层阴离子密度升高，而左侧的吸附层受到 MoS_2 片很强的吸附作用，密度基本保持不变，这说明此时电场力对离子的作用要小于 MoS_2 片层的吸附力。且在左边气源中 CO_2 的作用下，左侧的阴离子相比于右侧的阴离子还额外受到了 CO_2 的吸附作用，因而阴离子更容易向左侧发生位移。所以在正向电场时，见图 4-4 (iii)，中心部分的阴离子和一部分右侧的阴离子都位移到了左侧，左侧 MoS_2 片层上吸附的阴离子密度很高。我们也可以从图 4-4 (iii) 中很直观的看出，中心吸附层以及右侧 MoS_2 片上吸附的阴离子密度都有很大的降低，所以 CO_2 在其中的扩散阻力会大大减小，因而 CO_2 的渗透率会增加，由于在正向电场的作用下，中心吸附层的阴离子密度更低，所以正向电场下 CO_2 的渗透率增加的更快。

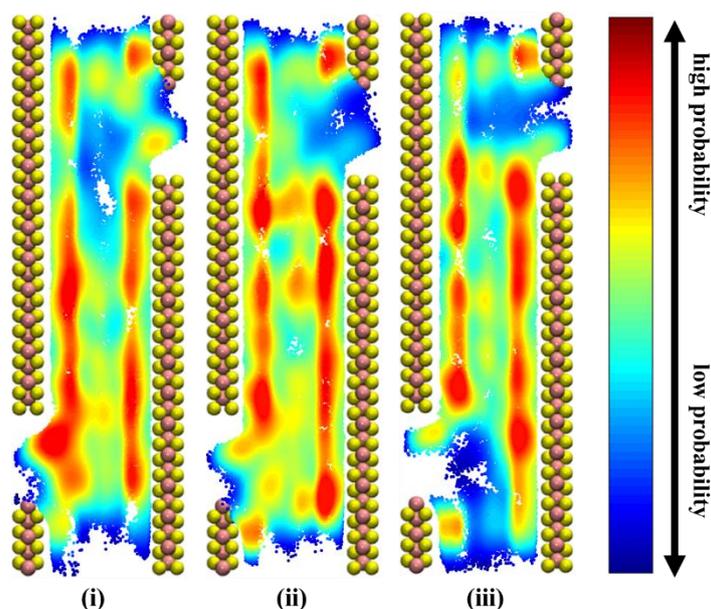


图 4-5 不同电场下阳离子的二维密度分布图，红色区域代表阴离子的密度高，以如下 3 个电场为例，(i) $E = -0.03 \text{ V/nm}$, (ii) $E = 0 \text{ V/nm}$, (iii) $E = 0.03 \text{ V/nm}$

Fig. 4-5 The 2d density map of cations in different EEF, red region indicates the high probability of finding an anion, (i) $E = -0.03 \text{ V/nm}$, (ii) $E = 0 \text{ V/nm}$, (iii) $E = 0.03 \text{ V/nm}$

膜内空间的自由体积也是影响 CO₂ 扩散的主要因素，因此我们以 CO₂ 的半径 1.7 Å 为探测半径，计算了第二吸附层中离子液体在不同电场下的自由体积，根据离子液体的密度分布曲线以及阴阳离子二维密度分布曲线，两层 MoS₂ 片中心的位置左右两边各 3.65 Å 范围内（共 7.3 Å）的离子液体被认为是第二吸附层的离子液体，也即 CO₂ 扩散的主要通道，其总体积为 $50 \times 100 \times 7.3 \text{ \AA}^3 = 36500 \text{ \AA}^3$ ，计算的第二吸附层离子液体的占据空间体积和自由体积结果见表 4-2，自由体积越大，表明膜内空间可供 CO₂ 传输的空间越多，则 CO₂ 更容易穿过膜，渗透率更高，从表中可以看出离子液体在膜内占据空间的大小随着电场强度的增大不断减小，这是因为在电场的作用下离子液体的阴离子和阳离子会向膜的两侧扩散，第二吸附层的离子液体密度会降低，随着电场强度的增加自由体积也会增加，然而反向电场增加的不明显。这是由于阳离子的体积较大，在膜内扩散的不明显，在不同电场下离子液体的位移以阴离子为主，阴离子受到气源中 CO₂ 的吸附作用更容易向膜的左侧发生位移，所以正向电场时，自由体积增加的更多。已有的研究表明，自由体积越大，则 CO₂ 的扩散速率越快，从而渗透率越高，这和膜的渗透率变化趋势是相一致的。

表 4-2 不同电场下层间离子液体的自由体积

Table. 4-2 The free volume of ILs in different EEF

Electric Filed (V/nm)	-0.05	-0.03	-0.01	0	0.01	0.03	0.05
Occupied volume (\AA^3)	12674	12867	13064	13379	12759	12561	12488
Free volume (\AA^3)	23826	23633	23436	23121	23741	23939	24012

最后考虑到离子液体中的阴离子和阳离子都是带电的，且符号相反，因此在同一电场的作用下，阴离子和阳离子受到的电场力方向是相反的，在电场力的作用下阴离子和阳离子之间的距离可能会被拉长，因而降低阴阳离子之间的相互作用能从而提高 CO_2 在离子液体中的溶解度，进而提高 CO_2 的渗透率，我们计算了阴阳离子在不同电场下的相互作用能，如图 4-6 所示：

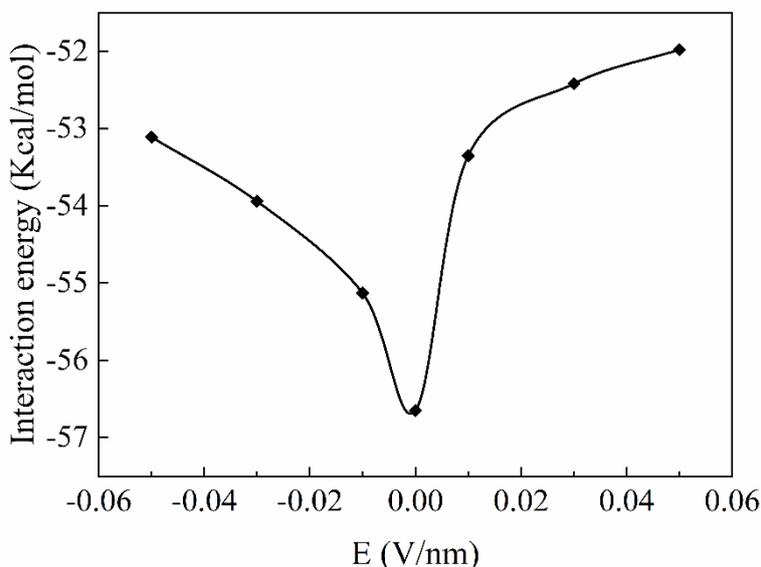


图 4-6 不同电场下的阴阳离子相互作用能

Fig. 4-6 Cation-anion interaction energy in different EEF

从图中可以看出，随着电场强度的增大，阴阳离子的相互作用能逐渐降低，正向电场降低的快，反向电场降低的慢，这是因为阳离子在电场中发生移位的幅度不明显，主要是阴离子在发生位移。而在正向电场下，阴离子由于额外受到气源中 CO_2 的吸附作用，其整体位移更大，因而阴阳离子相互作用能降低的幅度较大，随着电场强度的增加，曲线的斜率越低，这是因为在 0.03 V/nm 的电场强度下较多的阴离子已经发生了位移，此时再进一步的位移受到的阻力很大，阴阳离子相互作用能在不同电场下的变化趋势与 CO_2 的渗透率变化趋势一致。

4.3 GO-SILM 在不同电场下的 CO₂ 渗透率研究

4.3.1 模型构建

GO 膜: 首先从 MS 晶体库中导入周期性的一片石墨烯, 然后在石墨烯片上随机修饰羟基 (-OH) 和环氧基 (-O-) 官能团, 这两种官能团是氧化石墨烯中最常见的官能团, 在修饰过程中保持氧化石墨烯的氧化度为 28%, 并维持羟基和环氧基的数目大致相同, 同时保证整个氧化石墨烯片是电中性的, 周期性的氧化石墨烯片层如图 4-7 所示:

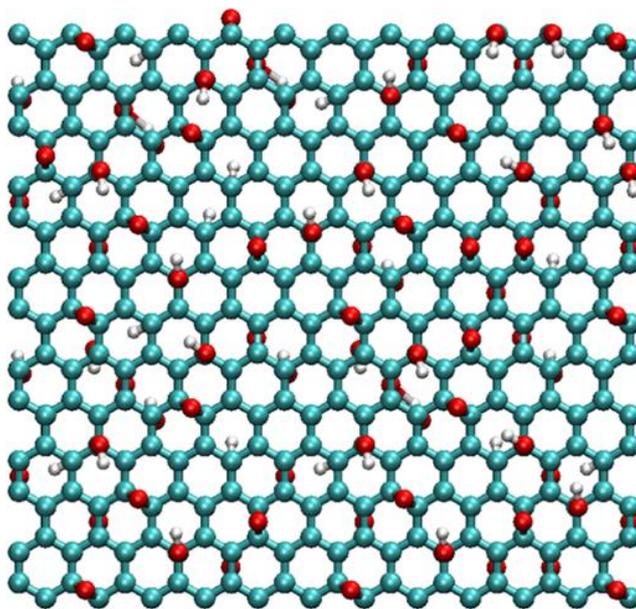


图 4-7 氧化石墨烯片层, 修饰了环氧基和羟基氧化度为 28%, 其中白色, 青色和红色小球分别代表氢原子, 碳原子和氧原子

Fig. 4-7 A fractional of GO membrane used in simulations. The GO membrane is modified by hydroxyl and epoxy with an oxidation degree of 28%. White, cyan, and red balls denote hydrogen, carbon, and oxygen, respectively.

气体分离模型: 同上述章节中所采用的离子液体相同, 我们使用的离子液体为 [BMIM][BF₄], 其电荷分布和 LJ 势能参数详见图 3-1 和表 3-1。使用两片氧化石墨烯以及两片石墨烯构建了如图 4-8 的气体分离模型, 每个 GO 片的大小为 70×30 Å², 每个 GO 片上存在一个 16 Å 的缺陷以供 CO₂ 通过, 较大的缺陷尺寸是为了防止缺陷处的离子液体阻挡了 CO₂ 的进入, 两个 GO 片之间缺陷的距离为 25 Å, 模型的 y 方向上没有设置周期性, 所以 CO₂ 必须至少需要在离子液体中扩散 25 Å 才能透过膜。两个 GO 片层之间的层间距为 20 Å, 这保证了阴离子和阳离子在电场的作用下有很大的空间移动, 在两

层氧化石墨烯片层之间填充了 70 对离子液体，在模型的最左侧和最右侧有两个石墨烯片，以阻挡气体分子和离子液体。考虑到 N_2 在离子液体中的渗透率很低，其渗透率在不同电场下的差异不明显，因此这里我们只考虑了 CO_2 的渗透率。如图所示，从气源方向指向真空层的方向被规定为电场的正方向，在正向电场下阳离子受到和电场方向相同的力，远离气源的方向，而阴离子受到与电场方向相反作用力从而靠近气源的方向。

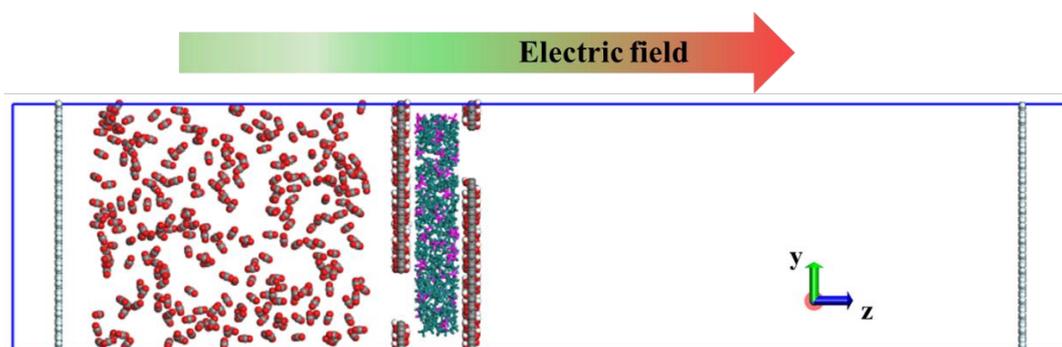


图 4-8 GO-SILM 气体分离模型，其中白色，灰色和红色小球分别代表氢原子，碳原子和氧原子，紫色部分代表阴离子，青色部分代表阳离子

Fig. 4-8 The gas separation model of GO-SILM. White, green, and red balls denote hydrogen, carbon, and oxygen, respectively, and the cyan region denotes cations, purple region denotes anions.

左边 CO_2 腔室的大小为 $70 \times 30 \times 95 \text{ \AA}^3$ ，其中放置了 280 个 CO_2 分子，根据理想气体状态方程，其初始压强约为 6.5 MPa，远高于实验中和工业中实际操作的压强，这是为了在有限的模拟时间内得到尽可能精确的统计数据，同时也可以节约模拟的时间。右边真空室的体积为 $70 \times 30 \times 150 \text{ \AA}^3$ ，较大的真空室体积是为了防止模拟过程中右边腔室压强增加过快，导致模拟结果不精确。整个模型的体积为 $70 \times 30 \times 300 \text{ \AA}^3$ ，为了使模拟数据尽可能的合理，减少偶然事件对模拟结果的影响，我们在 x 和 z 方向上设置了周期性边界条件，y 方向上没有设置周期性边界条件，这可以使 CO_2 至少需要在离子液体扩散 25 \AA 才能透过 GO-SILM，以充分体现离子液体在不同电场下的结构变化对 CO_2 渗透率的影响。

4.3.2 模拟细节

所有的模型均采用 LAMMPS 软件进行分子动力学模拟，在模拟的过程中，离子液体 [BMIM][BF₄] 和 GO 均采用非极化全原子 OPLS-AA 力场形式。同上前文中描述的一样， CO_2 仍采用三位点模型（three-site models）进行计算。所有原子间的范德华相互作用

用均采用 12-6 的 Lennard-Jones 势描述，详见式 3-1，范德华力计算的截断半径被设置为 12 Å，模拟中采用 PPPM 算法计算原子间的长程静电相互作用。

表 4-3 氧化石墨烯所有原子的电荷和势能参数^[90]

Table. 4-3 The Lennard-Jones parameters and atom charge of GO used in this work

Name	epsilon (Kcal/mole)	sigma (angstroms)	charge (e)
CA, sp ² carbon	0.0700	3.5500	0.0000
CF, carbon in hydroxyl	0.0700	3.5500	0.1500
CT, carbon in epoxide	0.0660	3.5000	0.1400
HO, hydrogen in hydroxyl	0.4600	0.4000	0.4350
OH, oxygen in hydroxyl	0.1700	3.0000	-0.5850
OS, oxygen in epoxide	0.1400	2.9000	-0.2800

离子液体的电荷和力场参数详见表 3-1 和图 3-1，CO₂ 的电荷和力场参数见表 4-1，GO 石墨烯上所有类型原子通过 OPLS-AA 力场描述，其参数来自其他学者的氧化石墨烯的模拟工作^[90]，具体参数详见表 4-3。不同类型原子之间的范德华相互作用采用洛伦兹-贝特洛混合规则（Lorentz-Berthelot mixing rules）进行计算，详细的计算方法详见式 3-2。如图 4-8 所示，z 轴的正方向被定义为电场的正方向，对模型施加一系列的外加电场，施加电场的方法同上一节中描述的方法相同，对体系内的所有带电原子施加对应的电场力。外加电场有 3 种电场强度，分别为 0.01，0.03 和 0.05 V/Å，并且对于每种电场强度，都分别施加了正向和反向两种电场，所有的分子动力学模拟都在 NVT 系综下进行，控温方法采用 Nose-Hoover 热浴方法，在模拟中 GO 以及阻挡气体分子的石墨烯片被设置为刚体并且保持其位置不变，在进行非平衡动力学模拟时，给离子液体和二氧化碳分子赋予一定的初速度，初速度符合玻尔兹曼分布，模拟的时间步长设置为 1 fs，每 1 ps 采集一次数据，每个模型的非平衡动力学模拟时间为 10 ns，在进行非平衡动力学模拟之前，先将 CO₂ 固定，进行 1 ns 的平衡动力学模拟，以使离子液体的结构趋于稳定，然后再给 CO₂ 赋初始速度，进行非平衡动力学模拟，为了尽量降低偶然性对模拟结果的影响，所有的模拟数据都是 3 次模拟的统计平均值。

4.3.3 结果与讨论

对图 4-8 所示的气体分离模型进行分子动力学模拟，并施加一系列的电场，电场强度为 ± 0.01 ， ± 0.03 和 ± 0.05 分子动力学模拟的时长为 10 ns，模拟结束后统计所有模型的 CO_2 渗透率，渗透率的单位为 GPU，统计结果如图 4-9 所示：

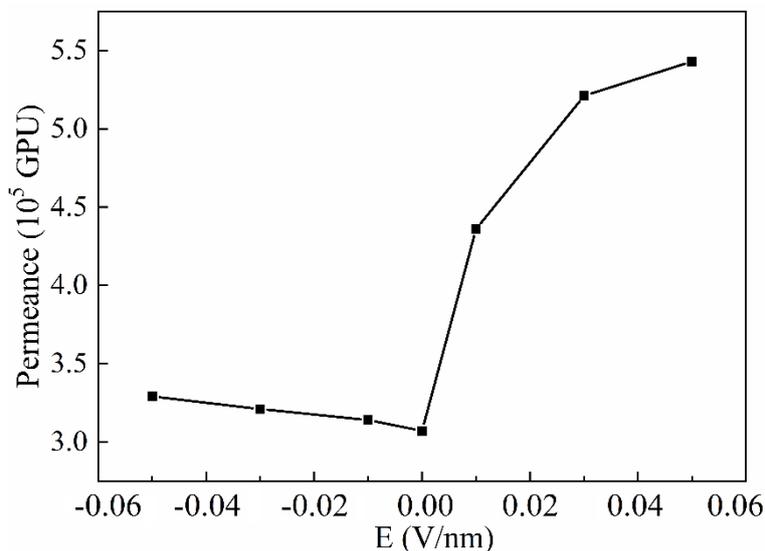


图 4-9 GO-SILM 在不同电场下的 CO_2 渗透率

Fig. 4-9 The CO_2 permeance of GO-SILM in different EEF

为了解释这一现象我们分析了 GO 层间离子液体在不同电场下的结构特征。我们首先提取了电场强度为 0 时层间离子液体在 z 轴上的一维质量密度分布曲线，如图 4-10 所示，其中红色的线表示阴离子的密度分布，蓝色的线表示阳离子的密度分布，其中 $Z=0$ 表示两个氧化石墨烯片层之间的中线。

从图中可以看出，当电场为 0 时，在氧化石墨烯的吸附作用下，离子液体的阳离子和阴离子都呈现出层状分布结构，并且其分布趋势大体一致，阳离子的质量密度要高于阴离子的质量密度。第一吸附层的密度要高于中心吸附层，且第一吸附层和第二吸附层都有两个峰，共 4 个峰，且阴离子左侧第一个峰的位置要比阳离子左侧第一个峰的位置偏左，这是因为阴离子与阳离子相比，与 CO_2 的相互作用更强，因而受到 CO_2 的吸引力更强从而往气源的方向偏移。阳离子和阴离子都受到左侧气源 CO_2 的吸引作用，因而第一吸附层左侧峰的峰值要略微高于右侧的峰，阴离子更加明显。同 MoS_2 -SILM 的吸附结构不同的是，由于氧化石墨烯的表面是随机均匀带电的，带正电荷的原子和带负电的原子数目相同，因此氧化石墨烯上阴阳离子在石墨烯片层上吸附的数目是大体相同的，而 MoS_2 由于裸露在表面上的 S 原子是带负电的，因此会优先吸附阳离子。

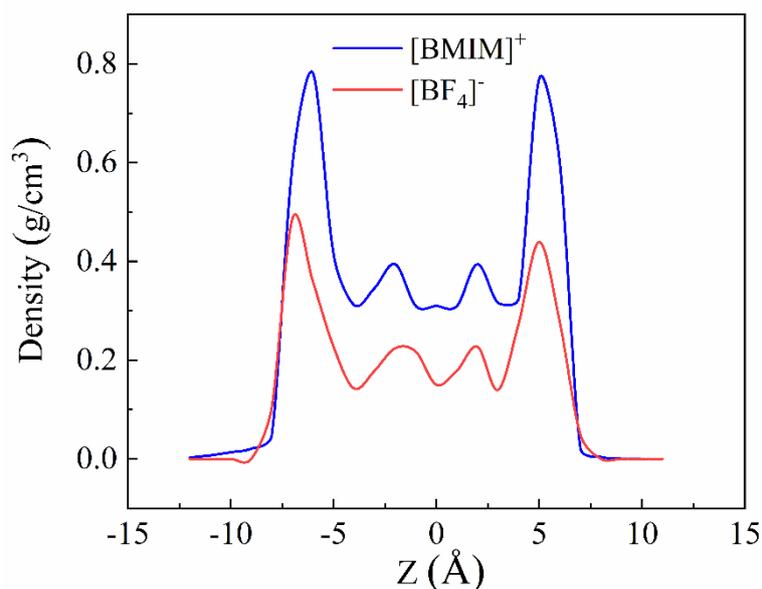
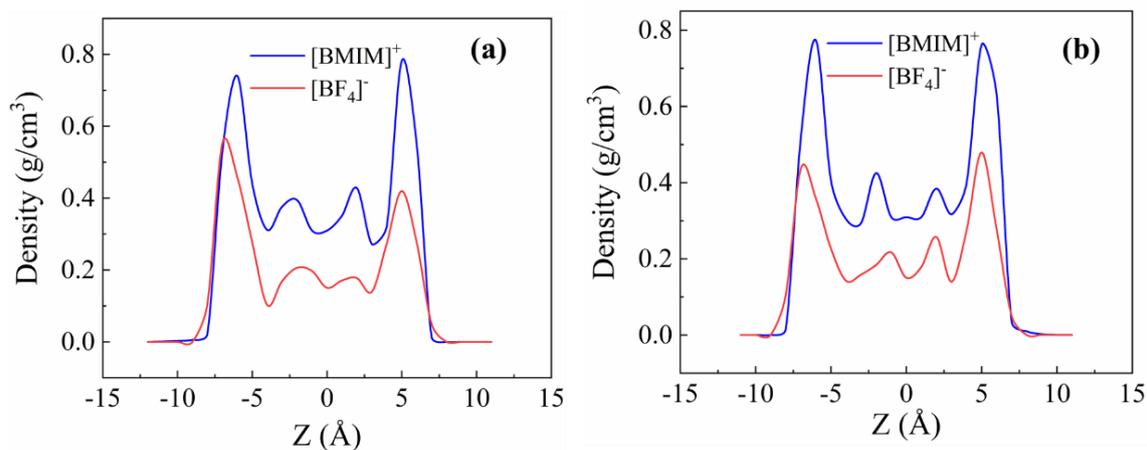


图 4-10 离子液体阴阳离子一维密度分布曲线

Fig. 4-10 Density profile of anions and cations

为了研究层间离子液体在不同方向电场下的结构变化，我们随后又提取了不同电场下的阴阳离子一维密度分布曲线，其中电场为 0.05 V/nm 和 -0.05 V/nm 的阴阳离子密度分布见图 4-11：

图 4-11 不同电场下的阴阳离子密度分布，(a) $E = 0.05$ V/nm，(b) $E = -0.05$ V/nmFig. 4-11 The density profile of anions and cations, (a) $E = 0.05$ V/nm, (b) $E = -0.05$ V/nm

从图中可以看出在不同电场下，阳离子的密度分布变化较小，尤其是第一吸附层上的阳离子，这可能是由于阳离子的体积较大，扩散过程中受到的阻力较强，在不同的电场下发生位移的主要是阴离子，中心吸附层（中间两个峰）的阴离子和阳离子在电场的作用下都发生了一些轻微位移，阳离子受到的电场力与电场方向相同，因而中心吸附层右侧的峰比左侧的峰要高，同样的中心吸附层的阴离子由于受到的电场力与电场的方向

相反，在正向电场时左侧的峰要高于右侧的峰，中心吸附层的结构变化在反向电场中也是类似的，然而第一吸附层的阴离子在不同方向的电场下的位移是不相同的，在正向电场时较多的阴离子被吸附到左侧的氧化石墨烯片层上，而在反向电场时左侧石墨烯板上的阴离子位移的部分较少，我们认为这种阴离子在正反电场下运动的不对称性，可能是左侧气源中二氧化碳，以及二氧化碳与阴离子之间较强的相互作用导致的，为了解释阴离子这种正反电场运动的不对称性，我们计算了二氧化碳在 Z 轴上的一维质量密度分布曲线，如图 4-12 所示，其中两条虚线代表了两片氧化石墨烯片的位置。

从图 4-12 中可以看出，左右两侧的氧化石墨烯片吸附了很多二氧化碳，这说明氧化石墨烯与二氧化碳的相互作用较强，这个结论已经被以前的模拟工作所证实^[104]。左侧是气源，因此 CO₂ 的密度较高，左侧的氧化石墨烯片吸附了大量的 CO₂，由于 CO₂ 与阴离子的相互作用很强，因此这些吸附在左侧氧化石墨烯片上的二氧化碳会吸引阴离子，从而导致阴离子更容易吸附到左侧的氧化石墨烯片上。在正向电场时，阴离子受到与电场方向相反的电场力，方向朝左，而左侧气源对阴离子的吸引作用方向也朝左，因此阴离子会被吸附到左侧的氧化石墨烯片上，中心吸附层的阴离子和右侧氧化石墨烯片上吸附的阴离子密度变低，导致二氧化碳扩散中受到的阻力变小，CO₂ 渗透率增加的较多。在反向电场时阴离子受到的电场力方向朝右，而 CO₂ 对阴离子的吸引力方向依然朝左，电场力的方向和 CO₂ 的吸引力方向相反，其作用会抵消一部分，因而阴离子的密度变化相对不大，气体的渗透率增加较低。

以上结果解释了在同样的电场强度作用下，阴阳离子密度分布和 CO₂ 渗透率变化的不对称性，主要原因是气源中 CO₂ 对阴离子的吸附力在不同的电场方向下始终朝左，而电场力则随着电场方向的改变而改变，在正向电场下更多的阴离子吸附到 GO 膜的左侧，造成阴离子分布的不对称。

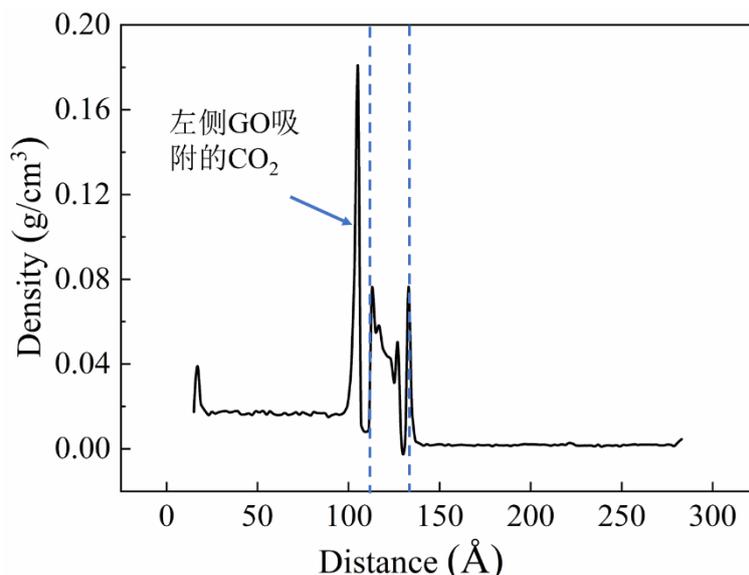


图 4-12 二氧化碳在 Z 轴上的密度分布曲线，两条蓝色虚线代表两片氧化石墨烯的位置

Fig. 4-12 The density distribution profile of CO₂ along the Z axis, the two blue dotted lines represent the position of two pieces of graphene oxide

研究表明离子液体阴阳离子之间相互作用能决定离子液体的粘度，离子液体阴阳离子之间的相互作用能越低，宏观上表现为离子液体的粘度越低，CO₂ 渗透率越高。在电场作用下，离子液体的阴阳离子分别受到方向相反的电场力，阴阳离子之间的距离被拉大，离子液体的阴阳离子相互作用能降低，进而导致离子液体的粘度下降，提高了 CO₂ 渗透率。我们计算了在不同电场下的阴阳离子相互作用能，以电场强度为 0.03 和 0.05 的电场为例，结果见图 4-13。

从图 4-13 中可以看出，随着电场强度的增加，阴阳离子相互作用能降低，但是正向电场比反向电场降低的幅度更大，这是因为左边的氧化石墨烯片靠近气源吸附了大量的二氧化碳，与阳离子相比阴离子和二氧化碳的相互作用能更高，二氧化碳对阴离子的吸引力更强，且阴离子的体积小，相对分子质量也比较小，在膜内更容易发生位移，在正向电场时，阴离子受到的电场力方向和二氧化碳的吸引力方向都朝左，因而阴离子往左位移的幅度较大，在反向电场时，阴离子受到的电场力方向朝右而二氧化碳对阴离子的吸引力方向朝左，阴离子受到的合力较小，因而位移的幅度小，阴阳离子在不同电场下的相互作用能变化与二氧化碳的渗透率变化趋势一致。

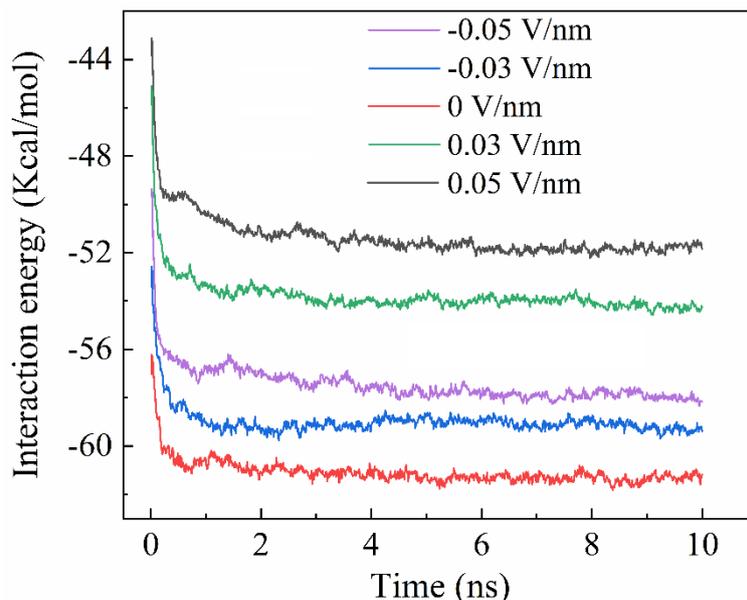


图 4-13 不同电场下阴阳离子相互作用能

Fig. 4-13 The cation-anion interaction energy in different EEF

4.4 本章小结

在本章中我们研究了 MoS₂-SILM 和 GO-SILM 在不同电场下的 CO₂ 渗透率变化，模拟结果表明在垂直于二维材料的方向施加电场能够显著增加 2D-SILM 的 CO₂ 渗透率，且正向电场时二氧化碳渗透率增加的更多。我们详细探讨了其中的物理机制，首先研究了没有电场时离子液体阴阳离子的在垂直于二维材料的方向上的密度分布曲线，发现 2D-SILM 层间的离子液体呈分层吸附结构，我们将这些吸附结构分为第一吸附层和中心吸附层，由于第一吸附层的离子液体密度很高，且受到二维材料的吸附作用很强，其性质接近于固体，因此我们认为中心吸附层是二氧化碳扩散的主要通道。两种复合膜中离子液体的吸附结构略有不同，在 MoS₂-SILM 中，由于裸露在外表面的原子是 S 原子带负电，因此 MoS₂ 片上最外层吸附的阳离子数目比阴离子多，导致阳离子为 4 层吸附，阴离子为 3 层吸附，而在 GO-SILM 中氧化石墨烯表面上的带电官能团是均匀分布的，因此电荷分布也比较均匀，阳离子和阴离子在 GO 上吸附的数目基本保持一致。

在电场的作用下，离子液体的阴阳离子会发生结构重排，阴阳离子受到的电场力方向相反，由于阳离子的体积较大，相对分子质量也比较高，因此在电场下主要是阴离子的结构发生变化，受到电场力的作用，阴离子会向膜的两侧发生位移，因而中心吸附层

的离子液体自由体积会增加，阴阳离子相互作用能也会降低，CO₂ 渗透率会增加。正向电场时发现 CO₂ 渗透率增加的更多，这是因为阴离子的运动除了受到电场力的影响，也会受到左侧气源中二氧化碳的影响，阴离子会更容易往左位移。因此，正向电场时阴离子的位移较大，二氧化碳的渗透率增加的更多。MoS₂-SILM 和 GO-SILM 在反向电场下的 CO₂ 渗透率增加程度略有不同，这是由于 MoS₂ 片层上吸附的 CO₂ 数目较少，气源中的 CO₂ 对阴离子的吸引作用相对较弱，所以在 MoS₂-SILM 中反向电场时 CO₂ 的渗透率也增加了比较多。而在 GO-SILM 中反向电场的渗透率增加的很少，这是因为 GO 对 CO₂ 的相互作用很强，许多 CO₂ 都吸附到了左侧的 GO 片上，因此 CO₂ 对阴离子的运移影响较强，在反向电场时阴离子的位移较少，所以 CO₂ 渗透率变化不大。

本章的研究表明，在外加电场的作用下，2D-SILM 层间离子液体的结构发生重排，阴阳离子分离，相互作用能降低，从而降低离子液体的粘度，促进 CO₂ 渗透率的提高。

结论

本论文中我们采用分子模拟方法研究了二维材料支撑离子液体膜的 CO_2 分离性能，并且研究了离子液体浓度，以及外加电场对复合膜 CO_2 渗透率的影响。研究目的是揭示复合膜二氧化碳分离的微观机制，并且为复合膜的优化设计提供一定的理论依据，本文的主要结论有：

1. 采用分子动力学模拟的方法，首先以 WS_2 -SILM 为研究对象，研究了复合膜的 CO_2 分离性能，研究发现，2D-SILM 具有很高的气体渗透率与 CO_2/N_2 的选择性，这种优异的 CO_2 分离性能，使其成为了一种极具应用前景的 CO_2 分离膜。我们通过研究二维材料层间离子液体的结构变化，如密度分布，阴阳离子相互作用能等，通过与体相的离子液体进行对比，发现离子液体在 WS_2 层间呈现一种有序的分层吸附结构，阴离子和阳离子之间的距离增加，导致了二氧化碳与吸附相的离子液体相互作用能更高，提高了 CO_2 在离子液体中的溶解度，进而提高了 CO_2 的渗透率。

进一步研究了层间离子液体的浓度变化对 CO_2 分离性能的影响，模拟结果表明，随着离子液体的浓度增加，层间空间的自由体积降低， CO_2 和 N_2 的渗透率都降低，而 CO_2 渗透率降低的更慢，因此 CO_2/N_2 的选择性快速增加。我们计算了气体分子与离子液体的相互作用能证明了离子液体对 CO_2 的溶解度更高， CO_2 可以通过溶解扩散机制快速通过 2D-SILM 膜，而 N_2 则极难通过，因此可以获得较高的 CO_2 选择性。

2. 通过分子动力学模拟，我们研究了 MoS_2 -SILM 和 GO-SILM 在不同的外加电场下的 CO_2 渗透率，外加电场能够有效地提高 2D-SILM 的二氧化碳渗透率，这是因为离子液体的阴离子和阳离子在同一个外加电场下会受到方向相反的电场力，阴离子和阳离子之间的距离会变大，自由体积升高；同时离子液体的阴阳离子相互作用能降低，粘度降低，这些因素都有利于提高 CO_2 的渗透率。研究发现，电场的方向也会对 CO_2 渗透率产生影响，正向电场相比于反向电场更有利于提高 CO_2 的渗透率，这是因为阴离子的质量和体积都比较小，在相同电场的作用下，阴离子更容易发生位移。而且阴离子对 CO_2 渗透率的影响更高，在 2D-SILM 中阴离子除了受到二维材料的吸附作用以及电场力的作用，还会受到气源中 CO_2 的吸引作用，因此在正向电场时，阴离子受到的电场力方向指向气源的方向，与 CO_2 对阴离子的吸附作用方向相同，所以阴离子的结构变化更大，

CO₂ 渗透率增加的更多。在 GO-SILM 中这种作用更加明显，这是因为相对于 MoS₂，GO 对 CO₂ 的吸引力更强，有更多的 CO₂ 分子吸附到了 GO 片上；但在 MoS₂-SILM 中，由于暴露在表面上的 S 原子带负电，因此吸附在 MoS₂ 片层上的主要是阳离子，阴离子的数目相对较少，而阴离子是吸引 CO₂ 的主要贡献者，所以 MoS₂ 片层吸附 CO₂ 的数量较少，导致 CO₂ 对 MoS₂-SILM 层内阴离子的吸引作用较弱。

通过本研究我们详细揭示了 2D-SILM 分离 CO₂ 的微观机制，并且证明了通过改变离子液体的浓度，就可以调控复合膜的 CO₂ 分离性能，且通过引入外加电场等外部刺激也能够提高 CO₂ 的渗透率。本文的研究结果将会为实验以及工业中 2D-SILM 的结构设计和实际应用提供一定的理论依据。

参考文献

- [1] Raupach M. R., Marland G., Ciais P., et al. Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, 104(24): 10288-10293.
- [2] Hawkins E., Ortega P., Suckling E., et al. Estimating changes in global temperature since the preindustrial period [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2017, 98(9): 1841-1856.
- [3] Hasib-ur-Rahman M., Sijaj M., Larachi F. Ionic liquids for CO₂ capture—development and progress [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, 49(4): 313-322.
- [4] Hamlington B. Global Sea-Level Budget 1993-Present [J]. *Earth System Science Data*, 2018, 10(3): 1551-1590.
- [5] Kanu A. C., Agu P. A. Need For Awareness of Global Warming, Climate Change And Efforts Towards Curbing The Concern: Implication For Curriculum Design In Science [J] *Technology And Engineering Programmes*, 2019, 49(4): 313-322.
- [6] Davis S. J., Caldeira K., Matthews H. D. Future CO₂ emissions and climate change from existing energy infrastructure [J]. *Science*, 2010, 329(5997): 1330-1333.
- [7] Izrael Y. A., Semenov S., Anisimov O., et al. The fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change: Working group II contribution [J]. *Russian Meteorology and Hydrology*, 2007, 32(9): 551-556.
- [8] Feely R. A., Doney S. C. Ocean acidification: The other CO₂ problem [J]. *ASLO Web Lectures*, 2011, 3(1): 1-59.
- [9] Deutsch C., Brix H., Ito T., et al. Climate-forced variability of ocean hypoxia [J]. *Science*, 2011, 333(6040): 336-339.
- [10] Bui M., Adjiman C. S., Bardow A., et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1062-1176.
- [11] Olah G. A. Beyond oil and gas: the methanol economy [J]. *Angewandte Chemie*

- International Edition, 2005, 44(18): 2636-2639.
- [12] Council N. R. Carbon management: implications for R & D in the chemical sciences and technology (A workshop report to the chemical sciences roundtable) [M]. National Academies Press, 2001.
- [13] Brinckerhoff P. Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide [J]. Global CCS Institute, 2011, 260.
- [14] Dibenedetto A., Angelini A., Stufano P. Use of carbon dioxide as feedstock for chemicals and fuels: homogeneous and heterogeneous catalysis [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(3): 334-353.
- [15] 李士伦, 汤勇, 侯承希. 注 CO₂ 提高采收率技术现状及发展趋势 [J]. 油气藏评价与开发, 2019, 9(3): 1-8.
- [16] Fang T., Zhang Y., Yan Y., et al. Molecular insight into the oil extraction and transport in CO₂ flooding with reservoir depressurization [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 148(119051): 1-19.
- [17] Fang T., Zhang Y., Ma R., et al. Oil extraction mechanism in CO₂ flooding from rough surface: Molecular dynamics simulation [J]. Applied Surface Science, 2019, 494: 80-86.
- [18] Fang T., Zhang Y., Liu J., et al. Molecular insight into the miscible mechanism of CO₂/C₁₀ in bulk phase and nanoslits [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 141: 643-650.
- [19] 许思维, 韩彩芸, 张六一, 等. 二氧化碳捕集分离的研究进展[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2011, 36(4): 72-78.
- [20] 金羿, 卫慧凯, 段东红. 羟基吡啶型离子液体及其复配体系 CO₂ 的吸收性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(7): 209-211.
- [21] Banerjee R., Phan A., Wang B., et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture [J]. Science, 2008, 319(5865): 939-943.
- [22] Morris W., Doonan C. J., Furukawa H., et al. Crystals as molecules: postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(38): 12626-12627.

- [23] Plaza M., García S., Rubiera F., et al. Post-combustion CO₂ capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(1-2): 41-47.
- [24] Plaza M., Pevida C., Arenillas A., et al. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons [J]. *Fuel*, 2007, 86(14): 2204-2212.
- [25] Burrows A. D., Frost C. G., Mahon M. F., et al. Post-Synthetic Modification of Tagged Metal-Organic Frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(44): 8482-8486.
- [26] Plaza M. G., Pevida C., Arias B., et al. Different approaches for the development of low-cost CO₂ adsorbents [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2009, 135(6): 426-432.
- [27] Liu J., Thallapally P. K., McGrail B. P., et al. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6): 2308-2322.
- [28] Cho P., Mattisson T., Lyngfelt A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. *Fuel*, 2004, 83(9): 1215-1225.
- [29] Li Z-s, Cai N-s, Huang Y-y. Effect of preparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new Ca-based CO₂ sorbent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(6): 1911-1917.
- [30] Ebner A. D., Ritter J. A. State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries [J]. *Separation Science and Technology*, 2009, 44(6): 1273-1421.
- [31] Castel C., Wang L., Corriou J. P., et al. Steady vs unsteady membrane gas separation processes [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 183: 136-147.
- [32] Setiawan W. K., Chiang K-Y. Silica applied as mixed matrix membrane inorganic filler for gas separation: a review [J]. *Sustainable Environment Research*, 2019, 29(1): 32.
- [33] Comesana-Gandara B., Chen J., Bezzu C. G., et al. Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(9): 2733-2740.

- [34] Robeson L. M. The upper bound revisited [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1-2): 390-400.
- [35] 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.
- [36] Xie K., Fu Q., Qiao G. G., et al. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 38-60.
- [37] Sanchez, Lainez J., Friebe S., Zornoza B., et al. Polymer-stabilized percolation membranes based on nanosized zeolitic imidazolate frameworks for H₂/CO₂ separation [J]. *ChemNanoMat*, 2018, 4(7): 698-703.
- [38] Wang S., Dai S., Jiang D. Continuously tunable pore size for gas separation via a bilayer nanoporous graphene membrane [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 2(1): 379-384.
- [39] Sun C., Bai B. Improved CO₂/CH₄ separation performance in negatively charged nanoporous graphene membranes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(11): 6178-6185.
- [40] Chang X., Zhu L., Xue Q., et al. Charge controlled switchable CO₂/N₂ separation for g-C₁₀N₉ membrane: Insights from molecular dynamics simulations [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 26: 294-301.
- [41] Cheng Y., Ying Y., Zhai L., et al. Mixed matrix membranes containing MOF & COF hybrid fillers for efficient CO₂/CH₄ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573(97-106).
- [42] Shen Y., Wang H., Zhang X., et al. MoS₂ nanosheets functionalized composite mixed matrix membrane for enhanced CO₂ capture via surface drop-coating method [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(35): 23371-23378.
- [43] Quan S., Li S. W., Xiao Y. C., et al. CO₂-selective mixed matrix membranes (MMMs) containing graphene oxide (GO) for enhancing sustainable CO₂ capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 56: 22-29.

- [44] Li L., Zhang T., Duan Y., et al. Selective gas diffusion in two-dimensional MXene lamellar membranes: insights from molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25): 11734-11742.
- [45] 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.
- [46] Sun C., Wen B., Bai B.. Application of nanoporous graphene membranes in natural gas processing: Molecular simulations of CH₄/CO₂, CH₄/H₂S and CH₄/N₂ separation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 138(8): 616-621.
- [47] 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(6154): 91-95.
- [48] 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.
- [49] 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(2): 588-592.
- [50] Jiao S., Xu Z. Selective gas diffusion in graphene oxides membranes: a molecular dynamics simulations study [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(17): 9052-9059.
- [51] MacFarlane D. R., Golding J., Forsyth S., et al. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion [J]. *Chemical Communications*, 2001, 7(16): 1430-1431.
- [52] Crosthwaite J. M., Muldoon M. J., Dixon J. K., et al. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, 37(6): 559-568.
- [53] Fraser K. J., MacFarlane D. R. Phosphonium-based ionic liquids: An overview [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2009, 62(4): 309-321.
- [54] Luo J., Conrad O., Vankelecom I. F. Physicochemical properties of phosphonium-based and ammonium-based protic ionic liquids [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20574-20579.

- [55] Azov V. A., Egorova K. S., Seitkalieva M. M., et al. "Solvent-in-salt" systems for design of new materials in chemistry, biology and energy research [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(4): 1250-1284.
- [56] Brennecke J. F., Maginn E. J. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing [J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(11): 2384-2389.
- [57] Anderson J. L., Ding R., Ellern A., et al. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(2): 593-604.
- [58] Shiflett M. B., Drew D. W., Cantini R. A., et al. Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(10): 5781-5789.
- [59] Wappel D., Gronald G., Kalb R., et al. Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(3): 486-494.
- [60] Blanchard L. A., Hancu D., Beckman E. J., et al. Green processing using ionic liquids and CO₂ [J]. *Nature*, 1999, 399(6731): 28.
- [61] Karadas F., Atilhan M., Aparicio S. Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(11): 5817-5828.
- [62] Camper D., Bara J. E., Gin D. L., et al. Room-temperature ionic liquid-amine solutions: tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(21): 8496-8498.
- [63] Adibi M., Barghi S., Rashtchian D. Predictive models for permeability and diffusivity of CH₄ through imidazolium-based supported ionic liquid membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 371(1-2): 127-133.
- [64] Bara J. E., Gabriel C. J., Carlisle T. K., et al. Gas separations in fluoroalkyl-functionalized room-temperature ionic liquids using supported liquid membranes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 147(1): 43-50.
- [65] Bara J. E., Lessmann S., Gabriel C. J., et al. Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes [J]. *Industrial & Engineering*

- Chemistry Research, 2007, 46(16): 5397-5404.
- [66] Barghi S., Adibi M., Rashtchian D. An experimental study on permeability, diffusivity, and selectivity of CO₂ and CH₄ through [Bmim][PF₆] ionic liquid supported on an alumina membrane: Investigation of temperature fluctuations effects [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 362(1-2): 346-352.
- [67] Hong S. U., Park D., Ko Y., et al. Polymer-ionic liquid gels for enhanced gas transport [J]. Chemical Communications, 2009, 7(46): 7227-7229.
- [68] Breure B., Bottini S. B., Witkamp G. J., et al. Thermodynamic modeling of the phase behavior of binary systems of ionic liquids and carbon dioxide with the group contribution equation of state [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(51): 14265-14270.
- [69] Domanska U., Zolek-Tryznowska Z., Krolkowski M. Thermodynamic phase behavior of ionic liquids [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007, 52(5): 1872-1880.
- [70] Vega L. F., Vilaseca O., Llovel F., et al. Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: recent advances and perspectives [J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 294(1-2): 15-30.
- [71] Andreu J. S., Vega L. F. Modeling the solubility behavior of CO₂, H₂, and Xe in [Cn-mim][Tf₂N] ionic liquids [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(48): 15398-15406.
- [72] Brennecke J. F., Gurkan B. E. Ionic liquids for CO₂ capture and emission reduction [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(24): 3459-3464.
- [73] Zhang X., Zhang X., Dong H., et al. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6668-6681.
- [74] Zhang X., Dong H., Bao D., et al. Effect of small amount of water on CO₂ bubble behavior in ionic liquid systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 53(1): 428-439.
- [75] Zhang Y., Bakshi B. R., Demessie E. S.. Life cycle assessment of an ionic liquid versus molecular solvents and their applications [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(5): 1724-1730.

- [76] Petkovic M., Seddon K. R., Rebelo L. P. N., et al. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(3): 1383-1403.
- [77] Tian X., Zhang X., Zeng S., et al. Process Analysis and Multi-Objective Optimization of Ionic Liquid-Containing Acetonitrile Process to Produce 1, 3-Butadiene [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, 34(6): 927-936.
- [78] Bates E. D., Mayton R. D., Ntai I., et al. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926-927.
- [79] Zhang J., Zhang S., Dong K., et al. Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2006, 12(15): 4021-4026.
- [80] Gurkan B. E., de la Fuente J. C., Mindrup E. M., et al. Equimolar CO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(7): 2116-2117.
- [81] Scovazzo P., Kieft J., Finan D. A., et al. Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF6]-anion supported ionic liquid membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 238(1-2): 57-63.
- [82] Huang K., Zhang X. M., Li Y. X., et al. Facilitated separation of CO₂ and SO₂ through supported liquid membranes using carboxylate-based ionic liquids [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 47(1): 227-236.
- [83] 李亚欣, 愈杰, 马少玲, 等. 功能化离子液体支撑液膜分离 CO₂ 的促进传递机理 [J]. *化工进展*, 2011, 2.
- [84] Scovazzo P. Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 343(1-2): 199-211.
- [85] Neves L. A., Crespo J. G., Coelho I. M. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 357(1-2): 160-170.
- [86] Fortunato R., Branco L. C., Afonso C. A., et al. Electrical impedance spectroscopy characterisation of supported ionic liquid membranes [J]. *Journal of Membrane Science*,

- 2006, 270(1-2): 42-49.
- [87]Zhao W., He G., Zhang L., et al. Effect of water in ionic liquid on the separation performance of supported ionic liquid membrane for CO₂/N₂ [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 350(1-2): 279-285.
- [88]Chen D., Wang W., Ying W., et al. CO₂-philic WS₂ laminated membranes with a nanoconfined ionic liquid [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(34): 16566-16573.
- [89]Liu H, Dai S, Jiang D-e. Solubility of gases in a common ionic liquid from molecular dynamics based free energy calculations [J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118(10): 2719-2725.
- [90]Gupta K. M., Jiang J. Systematic investigation of nitrile based ionic liquids for CO₂ capture: a combination of molecular simulation and ab initio calculation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(6): 3110-3118.
- [91]Sumida K., Rogow D. L., Mason J. A., et al. Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks [J]. *Chemical reviews*, 2012, 112(2): 724-781.
- [92]Furukawa H., Cordova K. E., O’Keeffe M, et al. The Chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [93]Ban Y., Li Z., Li Y., et al. Confinement of ionic liquids in nanocages: tailoring the molecular sieving properties of ZIF-8 for membrane-based CO₂ capture [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(51): 15483-15487.
- [94]Fan H., Gu J., Meng H., et al. High-flux imine-linked covalent organic framework COF-LZU1 membranes on tubular alumina supports for highly selective dye separation by nanofiltration [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2018, 57: 4083-4087.
- [95]Qiao Z., Zhao S., Sheng M., et al. Metal-induced ordered microporous polymers for fabricating large-area gas separation membranes [J]. *Nature materials*, 2019, 18(2): 163-168.
- [96]Kamio E., Yasui T., Iida Y., et al. Inorganic/Organic Double-Network Gels Containing Ionic Liquids [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(47): 1704118.
- [97]Wang M., Wang Z., Li S., et al. A high performance antioxidative and acid resistant membrane prepared by interfacial polymerization for CO₂ separation from flue gas [J].

- Energy & Environmental Science, 2013, 6(2): 539-551.
- [98] Liu J., Wang N., Yu L. J., et al. Bioinspired graphene membrane with temperature tunable channels for water gating and molecular separation [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1-9.
- [99] Kuznicki S. M., Bell V. A., Nair S., et al. erratum: A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules [J]. Nature, 2001, 413(6856): 652-652.
- [100] Ma S., Sun D., Wang X. S., et al. A mesh-adjustable molecular sieve for general use in gas separation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(14): 2458-2462.
- [101] Li L., O'Farrell E, Loh K, et al. Controlling many-body states by the electric-field effect in a two-dimensional material [J]. Nature, 2016, 529(7585): 185-189.
- [102] Gascon J. Flicking the switch on a molecular gate [J]. Science, 2017, 358(6361): 303-303.
- [103] Knebel A., Zhou C., Huang A., et al. Smart Metal-Organic Frameworks (MOFs): Switching Gas Permeation through MOF Membranes by External Stimuli [J]. Chemical Engineering & Technology, 2018, 41(2): 224-234.
- [104] Wang P., Li W., Du C., et al. CO₂/N₂ separation via multilayer nanoslit graphene oxide membranes: Molecular dynamics simulation study [J]. Computational Materials Science, 2017, 140(2): 284-289.

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] Youguo Yan, **Quangang Hou**, Yingnan Zhang, Lixia Zhou, Jun Zhang. A molecular dynamics simulation study on the inhibition performance controlled by salt concentration[J]. Chemical Physics Letters, 2019, 715: 335-340.
- [2] Wen Li, Wensen Wang, **Quangang Hou**, Youguo Yan, Caili Dai, 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.
- [3] Wen Ying‡, Ke Zhou‡, **Quangang Hou‡**, Danke Chen, Yi Guo, Jun Zhang, Youguo Yan, Zhiping Xu, Xinsheng Peng. Selectively tuning gas transport through ionic liquid filled graphene oxide nanoslits using an electric field[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(25): 15062-15067. (‡: 共同一作)
- [4] Wen Ying‡, **Quangang Hou‡**, Danke Chen, Yi Guo, Zhuoyi Li, Jun Zhang, Youguo Yan, Xinsheng Peng. Electrical field facilitates selective transport of CO₂ through a laminated MoS₂ supported ionic liquid membrane[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(16): 10041-10046. (‡: 共同一作)
- [5] Wensen Wang, **Quangang Hou**, Ke Gong, Youguo Yan, Jun Zhang. Ionic liquid gated 2D-CAP membrane for highly efficient CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation[J]. Applied Surface Science, 2019, 494: 477-483.

攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

- [1] 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：6/7。

致 谢

时光匆匆，转眼之间，便来到了离别之际。回顾自己的硕士生涯，经历过许多次失败也取得了一些成果，虽感触良多，心中充满的，是感恩。在这里我要向那些所有帮助过我的老师和同学表示衷心的感谢。

我首先要感谢我的导师张老师，他给了我进入材料多尺度模拟课题组学习和成长的机会，研究生能够来到这里学习我感到非常幸运。张老师不仅为我们提供了优秀的科研平台，也时刻关心着我们每一个学生的生活和成长。感谢张老师对我的悉心培养，不仅帮助我顺利完成论文，更注重提高我的思想认识。张老师的工作方法，思想境界深深影响着我，是我一生学习的榜样。更要感谢张老师在我迷茫无助的时候，为我排忧解难，帮我走出困境，张老师对我的悉心教导，是我最宝贵的财富，我将永远铭记于心。

同时我也要感谢课题组燕友果老师，燕老师具有深厚的学术能力和一丝不苟的科研态度，每当我的科研工作遇到困难时，燕老师总是能够很快找到问题的关键，帮我顺利完成工作。燕老师总是能够为我们提供很多宝贵的科研思路，我能够完成论文离不开燕老师的精心指导。我也要感谢燕老师为我创造的许多机会，不仅帮我取得了许多学术成果，也带我参加了许多学术会议，这些宝贵的经历使我受益良多。

我要感谢李文师兄教会我做科研的技能和方法。感谢王文森师兄，教会我编写程序，指导我的具体工作，每当我遇到难题时，他总能全心全力的帮助我，我能取得现在的学术成果离不开文森师兄的精心指导。感谢巩克和万挺两位师弟积极协助我的工作，也感谢课题组所有师兄师弟们对我的无私帮助和关心，让我感受到家一样的温暖。

最后感谢我的家人，感谢我的父母，是你们把我抚养成人，并且在家庭条件不富裕的情况下，也坚持供我读书，让我见识了更丰富多彩的世界，改变了我一生的命运，也感谢我的姐姐时刻关心我的生活，你们给了我最坚定的精神支柱和前进的动力，我会好好努力，用成功报答你们。