

中图分类号：O647

单位代码：10425

学 号：Z18140032



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

基于二维材料构筑的纳米通道分离性能分子模拟研究

Molecular Simulation Study on Separation Performance of Two-dimensional Material Stacked Nanochannel

工程领域： 材料工程

研究方向： 能源新材料技术与应用

作者姓名： 巩 克

指导教师： 张 军 教授

二〇二一年五月

中图分类号：O647

单位代码：10425

学 号：Z18140032



中国石油大学

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

基于二维材料构筑的纳米通道分离性能分子模拟研究

Molecular Simulation Study on Separation Performance of Two-dimensional Material Stacked Nanochannel

工程领域： 材料工程

研究方向： 能源新材料技术与应用

作者姓名： 巩 克

指导教师： 张 军 教授

二〇二一年五月

Molecular Simulation Study on Separation Performance of Two-dimensional Material Stacked Nanochannel

A Thesis Submitted for the Degree of Academic Master

Candidate: Ke Gong

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： 年 月 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： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘要

生物体的细胞膜中存在着一系列的生物纳米通道，这些纳米通道可以选择性的快速传输离子、水分子及其他各种小分子。研究人员通过对生物纳米通道的反复研究，仿生式的制备出一系列人工纳米孔及纳米通道。近些年，二维材料的出现更是丰富了纳米孔及纳米通道的种类。此外，通过将二维纳米片变化与组合可进一步得到不同的纳米通道膜，这些纳米通道膜可以广泛的应用于气体分离、离子分离、能源储藏等各个领域。而纳米通道的尺寸大都处于亚纳米级别，这对研究纳米通道内流体的输运行为产生了阻碍。本论文借助分子动力学模拟的方法，对石墨烯、羰基化石墨烯及氧化石墨烯构筑形成的纳米通道内离子和气体的分离性能进行了研究。具体研究内容如下：

(1) 采用三层、六层和九层的单孔石墨烯构筑形成了不同长度的纳米通道，并研究纳米通道内钾/钠离子的传输及分离性能。研究结果表明，钾/钠离子分离比随着纳米通道长度的增加逐渐增大。通过对体相溶液中离子水合结构稳定性计算发现，钠离子相对于钾离子有更稳定的水合壳层，这使得水合钠离子跨膜前“脱水”更加困难。离子跨膜自由能计算结果也进一步表明，钠离子在传输过程中比钾离子拥有更高的传输势垒，且随通道长度的增加势垒差异逐渐变大。此外，钾/钠离子都呈现出与生物通道中“Coulomb knock-on”相似的传输模式。

(2) 在石墨烯纳米孔上引入羰基以模拟钾离子通道的真实环境。采用六层羰基化石墨烯构筑纳米通道，考察了纳米通道内钾/钠离子的输运行为。研究表明，羰基化修饰后的纳米通道可产生更高的钾/钠离子分离比。计算结果证实，钠离子在传输过程中需克服的势垒更高。此外还发现，多水合结构在跨膜时会产生更高的势垒，这表明离子的水合结构也会影响其输运过程。随着周围水合数目的增加，水合离子的传输会变得愈发困难。

(3) 进一步地，通过在二维层状膜层间的传输通道内填充对气体具有选择性吸附的液体实现了气体分离。研究结果表明，GO-SDESM 展现出了较高的 CO₂ 分离能力，DES 本身展现出了良好的 CO₂ 亲和性而 GO 纳米膜的存在使得纳米受限空间中 DES 的密度分布发生了改变。密度分布改变后的 DES 相比于体相 DES 更易形成氢键网络来捕获 CO₂。

关键词：二维材料，纳米通道，离子分离，气体分离

Molecular Simulation Study on Separation Performance of Two-dimensional Material Stacked Nanochannel

Ke Gong (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

There are a series of biological nanochannels in the cell membrane of organisms, which can selectively and rapidly transport ions, water molecules and various other small molecules. Researchers have produced a series of artificial nanopores and nanochannels through repeated research on biological nanochannels. In recent years, the emergence of two-dimensional materials has enriched the types of nanopores and nanochannels. In addition, by changing and combining two-dimensional nanosheets, different nanochannel membranes can be further obtained. These nanochannel membranes can be widely used in various fields such as gas separation, ion separation, and energy storage. The size of nanochannels is mostly at the sub-nanometer level, which hinders the study of fluid transport behavior in nanochannels. In this thesis, with the help of molecular dynamics simulation methods, the separation performance of ions or gases in nanochannels constructed by graphene, carbonylated graphene and graphene oxide is studied. The specific research content is as follows:

(1) Three-layer, six-layer and nine-layer porous graphene are used to construct nanochannels of different lengths, and transmission and separation properties of K^+/Na^+ in the nanochannels are studied. The results show that the separation ratio of K^+/Na^+ gradually increases as the length of the nanochannel increases. By calculating the stability of the ion hydration structure in the bulk solution, it is found that Na^+ have a more stable hydration shell layer relative to K^+ , which makes it more difficult to "dehydrate" before transmembrane. The calculation results of free energy of ions across the membrane also further show that Na^+ have a higher transmission barrier than K^+ during the transmission process, and the barrier difference gradually increases with the increase of channel length; in addition, K^+/Na^+ both show transmission mode like "Coulomb knock-on" in biological channels.

(2) Introduce carbonyl groups on the graphene nanopores to simulate the real environment of potassium channels. Six-layer carbonylation graphene was used to construct nanochannels,

and the transport behavior of K^+/Na^+ in nanochannels was investigated. Results show that carbonylation nanochannels can produce a higher K^+/Na^+ separation ratio. The calculation results show that the potential barrier that Na^+ need to overcome during the transmission process is higher. In addition, it was also found that the multi-hydration structure will produce a higher potential barrier when transmembrane, which indicates that the hydration structure of the ion will also affect its transport process. As the number of surrounding hydrates increases, the transport of hydrated ions will become more difficult.

(3) Further, gas separation is achieved by filling the channel between two-dimensional layered membrane layers with a liquid which has selective gas adsorption. The results show that GO-SDESM exhibits high CO_2 separation ability, DES itself exhibits good CO_2 affinity, and the existence of GO nanomembrane changes the density distribution of DES in the nanoconfined space. Compared with bulk DES, DES with a changed density distribution is easier to form a hydrogen bond network to capture CO_2 .

Keywords: two-dimensional materials, nanochannel, ion separation, gas separation

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 二维分离膜简介.....	2
1.3 二维纳米通道膜简介.....	3
1.4 二维纳米通道膜的制备.....	3
1.5 二维纳米通道膜的应用.....	6
1.5.1 二维纳米通道膜在气体分离中的应用.....	6
1.5.2 二维纳米通道膜在离子分离中的应用.....	10
1.6 本论文的研究内容和意义.....	13
第二章 石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子输运及分离性研究.....	15
2.1 引言.....	15
2.2 模型及模拟方法.....	15
2.2.1 模型构建.....	15
2.2.2 模拟参数设置.....	16
2.3 结果与讨论.....	17
2.3.1 体相溶液中钾/钠离子水合结构稳定性研究.....	17
2.3.2 单层石墨烯纳米孔中钾/钠离子传输势垒差异.....	20
2.3.3 多层石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子分离性能研究.....	21
2.3.4 多层石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子输运行为研究.....	23
2.3.5 多层石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子水合结构研究.....	26
2.4 本章小结.....	29
第三章 羰基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子输运及分离性研究.....	30
3.1 引言.....	30
3.2 模型及模拟方法.....	30
3.2.1 模型构建.....	30
3.2.2 模拟参数设置.....	30
3.3 结果与讨论.....	32
3.3.1 羰基化石墨烯纳米通道的结构特性及分离特性研究.....	32

3.3.2	羰基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子水合结构研究.....	34
3.3.3	羰基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子水合结构对传输的影响.....	37
3.3.4	羰基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子的输运行为研究.....	40
3.4	本章小结.....	42
第四章	GO-SDESM 纳米通道分离 CO ₂ 的机理研究.....	43
4.1	引言.....	43
4.2	模型及模拟方法.....	43
4.2.1	模型构建.....	43
4.2.2	模拟参数设置.....	44
4.3	结果与讨论.....	44
4.3.1	GO-SDESM 纳米通道内 DES 结构研究.....	44
4.3.2	GO-SDESM 纳米通道内 DES 与气体相互作用研究.....	46
4.4	本章小结.....	47
结 论	48
参考文献	49
攻读硕士学位期间取得的学术成果	57
致 谢	58

第一章 绪论

1.1 引言

近些年来，随着科技的进步微观世界的大门被现代科学家慢慢敲开。纳米科学逐渐进入人们的视线。在纳米科学中，纳米道的结构和性质一直都是现代科学研究的热点。纳米通道最初的由来是受生物纳米通道的启发，部分研究人员基于生物纳米通道的微观特性开始尝试制备、研究人工纳米道的结构和性质。

赖以生存的大自然为我们提供了各种各样的生物材料，其中之一就是生物通道。生物通道的种类繁多且结构复杂，诸如离子通道、水通道和葡萄糖通道等生物纳米通道^[1-5]。这些通道使得细胞能够与外界环境交换离子、水分子等小分子物质。例如，离子通道是中空且中间带有孔隙的蛋白质，它几乎存在于所有的生物膜中^[6-10]。通道蛋白会贯穿细胞膜并充当细胞膜上的孔道，带电离子（ Na^+ ， K^+ ， Ca^{2+} 和 Cl^- ）在通过通道时会激发细胞和组织的大部分电特性。在数百万年的进化过程中，生物离子通道具备了各种智能功能，它们是现代仿生材料灵感的重要来源。人体的天然细胞利用嵌入细胞膜内的离子通道与细胞外进行相应的电学交流^[11]。离子通道通过对环境刺激响应从而实现打开和关闭，这种响应行为在调节离子渗透过程中具有重要意义，整个响应过程在人体生理活动中发挥着重要作用。

受生物通道特征的启发，现代科学研究逐步形成了仿生纳米孔和纳米道的研究领域。仿生材料的发展可以潜在地激发实验和理论不断产生新的突破，从而进一步模拟活生物体中离子、分子迁移的过程。生物道的功能不断促进着受生物启发的智能纳米孔及纳米通道设备的发展，例如生物传感器^[12-17]、纳米流体设备^[18-22]、和分子过滤器^[23-25]的开发。

在现今科学研究中，“纳米孔”和“纳米通道”是共同开发应用的^[26-33]。从形状上来看，“纳米孔”简单地被定义为直径 1 至 100 nm 的孔，其孔径大于其深度。如果孔的深度远大于孔的直径，通常称为“纳米通道”。目前来说，已知的纳米通道结构存在于不同维度的材料上。例如，在三维（3D）系统中，纳米通道识别较为容易，研究人员已在相互连接的多孔纤维^[34]、阳极氧化铝^[35]、二氧化钛纳米管阵列^[36]、硅纳米线阵列^[37]、纳米粒子聚集体^[38]中发现了纳米通道。相反，二维（2D）系统通常是通过堆叠诸如石墨烯和聚合氮化碳之类的 2D 分层材料来完成^[39,40]。同时，在有图案的材料表面上也可以

找到准 2D 纳米通道。仿生一维 (1D) 纳米通道在近些年也是层出不穷, 诸如聚合物纳米通道、碳纳米管、氮化硼纳米管、硅纳米通道、纳米孔等^[41-46]。同时, 在多孔粒子形成的零维 (0D) 系统中也发现了纳米通道的身影。例如, 多孔聚合物粒子、二氧化硅空心球、沸石、金属有机骨架、碳纳米半球等^[47-51]。由于纳米通道普遍存在于自然界和人造功能材料中, 因此该领域一直备受关注。为了进一步改善人工材料在不同维度上的功能, 分析、解析离子及分子在纳米孔和纳米通道中的传输机理应当是重中之重。

1.2 二维分离膜简介

近年来, 膜分离技术的应用及普及使得人工纳米孔及纳米通道的发展更进一步。膜分离技术作为一种节能技术, 已成功应用于海水淡化、废水处理和碳捕集等方面^[52-60]。在分离膜研究中, 研究人员将具有不同形状、尺寸、官能团的分离膜作为“屏障”, 通过筛分进料流和渗透流来控制组分的分类。这种分离膜是由较优结构的材料所合成, 与传统方法相比, 它的能源需求更低、商品生产的成本更低、环境的影响也更小。随着应用的日益广泛, 膜工艺已成为促进更可持续及更高生活水平的变革推动力。

近些年层出不穷的二维材料使得膜分离技术有了新的突破口和质的提升。现如今, 厚度为一到几个原子的 2D 纳米片已成为先进纳米通道膜的有效构建基元^[61]。尽管层状材料的历史已有 100 多年, 但是在 Novoselov 和 Geim 成功剥落石墨烯 (由碳原子制成的原子级六边形晶格) 后^[62], 二维材料才开始受到广泛的关注。例如, 石墨烯是一种单原子厚的二维材料, 由于其出色的特性而成为广泛关注的对象。石墨烯具有超高的室温载流子迁移率、量子霍尔效应、超高的比表面积、较高的杨氏模量、优异的光学透明性、优异的电学性能和较高的热导率。至今为止, 其他类似石墨烯的超薄 2D 纳米材料也在不断发展。例如, 六方氮化硼 (hBN)、过渡金属二硫化物 (TMD)、石墨氮化碳 (g-C₃N₄)、层状金属氧化物和层状双氢氧化物 (LDHs)。这些都是典型的类石墨烯超薄 2D 纳米材料, 由于其相似的结构特征与不同的化学组成, 都被广泛应用于各个领域^[63], 在包括超级电容器、光电子学、催化剂、化学、生物传感器和自旋电子学中都有所涉猎。除此之外, 在膜分离过程中, 同样非常需要超薄的分离层来有效降低通道长度, 提高分离效率和降低能耗。2D 纳米片由于其原子厚度和独特的结构而开启了膜分离材料新的纪元^[64]。

1.3 二维纳米通道膜简介

在近些年的研究中，科研人员通过使用 2D 纳米片作为构建基块，合成制备出一系列的二维纳米通道膜（2DNCMs）^[65]。2DNCMs 中的选择性纳米通道源自无孔纳米片、固有多孔纳米片和多孔纳米片的组装和堆叠。基于无孔纳米片的纳米通道是指层状膜的层间纳米通道。当纳米片平行堆叠时，层与层之间的范德瓦耳斯相互作用将会形成用于分子或离子传输的层间纳米通道^[66]。无孔纳米片包括氧化石墨烯（GO）、六方氮化硼（h-BN）、Mxenes、过渡金属二卤化物（TMDs）、层状双氢氧化物（LDHs）等。固有多孔纳米片的纳米通道是由多孔纳米片堆叠而成。多孔纳米片可以是 2D 沸石、2D-MOF、2D-COF、石墨烯和石墨氮化碳（g-C₃N₄）等。此外，对于多孔纳米片形成的纳米通道，此种纳米孔结构一般是后造孔。为了获得孔隙率提高的二维纳米片，研究人员在实验制备中通常采用电子、离子束对多孔或无孔纳米片进行物理处理，或者通过氧化、等离子体进行化学处理^[67]。而基于多孔纳米片形成的纳米通道是由多孔纳米片堆叠形成。二维纳米通道膜的合理构建及协调的物理、化学微环境对于促进分子分离膜和离子分离膜的发展起到重要作用。

1.4 二维纳米通道膜的制备

通常认为具有纳米孔的单层膜是最薄的膜。现如今的实验研究结果表明，二维材料可以用于分离不同的分子或者离子，但是它在制备方面依旧面临着各种各样的问题。例如，在制备大面积石墨烯时，石墨烯材料内部的晶界会严重削弱其本身的机械强度并且纳米孔的引入可能会进一步破坏单层石墨烯结构的完整性。在海水淡化中，膜材料会对海水中的分子、离子进行分离，膜上轻微的撕裂或破裂都可能破坏整个分离系统。此外，由于分离膜的应力会随着膜厚度的减少而大幅度增加，所以原子级厚度的 2D 膜结构比商业海水淡化膜承受了更大的应力。因此，制备具有足够机械强度的大面积纳米多孔膜并将其用于海水淡化分离依旧困难重重。同时，在制备单层膜的过程中伴随着纳米片的一次大面积转移，大面积转移纳米片定会在它的表面产生一系列的裂纹从而大幅影响分离系统的稳定性，所以制备单层膜是一个巨大的挑战^[67, 68]。

为了能够稳定的制备出单层膜，众多研究人员在此方面做了大量的尝试。如图 1-1 所示，Duan 的研究小组合成了一种大面积的石墨烯/碳纳米管（GNM/SWNT）混合膜^[68]。这种混合膜具有出色的机械强度并在盐/水分离方面展现出了良好的分离效果。在实验

制备得到的混合膜中，单层 GNM 具有高密度的亚纳米孔，这些纳米孔的存在使得混合膜可以阻断离子或者分子的同时有效传输水分子。SWNT 网络将 GNM 划分为一个个小的部分并充当支撑 GNM 的微观框架，它可以确保 GNM 的结构完整性。这样制备所得到的 GNM/SWNT 膜稳定地显示出良好的水渗透性及较高的盐离子或有机分子排斥率。

之后，不断有研究小组制备出各式各样的二维材料，尽管这些研究团队在过去的五年中取得了非常多的进展，但是单层膜的制备仍是一个充满挑战的课题，它的大规模制备依旧是今后研究的热点。

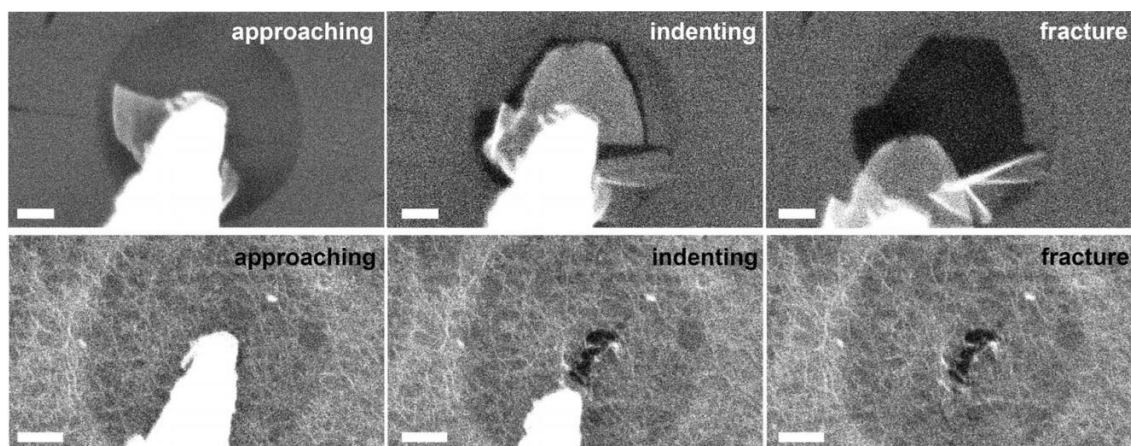


图 1-1 通过 SEM 成像的 GNM (上) 和 GNM/SWNT (下) 混合膜在微观处理器操作后的破裂行为，比例尺为 0.5 毫米 (上) 和 1 毫米 (下) [68]

Fig.1-1 Rupture behavior of the GNM (up) and GNM/SWNT (down) hybrid membrane imaged by in situ SEM after poking with a micromanipulator, scale bars, 0.5 mm (up) and 1 mm (down)[68]

二维纳米片具有一个独特的特点，即可以在溶液中处理，这意味着，通过采用传统的涂覆或浇铸方法可以很容易地将其悬浮液加工成层状结构^[64,69]。研究表明，平行于支撑体的纳米片可以被用来制备层状薄膜，并且可以通过降低薄膜厚度或形成足够的通孔来减少分子或离子的传输距离^[63]。最理想的层状膜结构应该是平行层和膜层之间互锁。另外，制备过程中还应尽可能减少非选择性的边对边间隙。为了实现这一目标，研究人员采用了抽滤法、涂覆法、逐层堆叠法 (LBL) 和一些组合的方法来进行制备。

如图 1-2 (a) 所示，压力和真空抽滤是最常见、最有效的沉积方法之一^[70,71]。压力、真空抽滤提供的垂直驱动力使得 2D 纳米片在基底上组装成互锁的层状结构。通过改变 2D 纳米片的沉积量，实验人员可以很容易地将膜厚度从纳米级调整到亚微米级。此外，制备过程中可以轻松地将其他离子、分子或纳米粒子混合并插入 2D 纳米片层的中间，为调整纳米通道结构提供了更多的灵活性。

迄今为止，已有大量文献报道了将 2D 纳米片组装成片状薄膜的涂装方法，包括滴

涂、喷涂、旋涂和浇铸等等^[63,64]。在均匀的涂覆过程中，涂覆效果的好坏取决于基底的光滑度、表面张力、涂料溶液的特性及蒸发工艺所使用的方法。在图 1-2 (b) 所示的一系列涂覆方法中，旋转涂覆可以提供离心力和剪切力来控制纳米片的组装，从而产生一个互锁、有序的层状结构。铸造也属于涂覆方法，并且该方法在纳米技术中得到了广泛的应用。另外，这种方法也可用来制备高度有序的层状薄膜。从图 1-2 (c) 中可以看出，刮刀横向运动产生的剪切力促进了 GO 液相中晶体结构的剪切排列。这意味着此种制备方法可以制备大面积（100 cm² 以上）、均匀连续的层状薄膜。

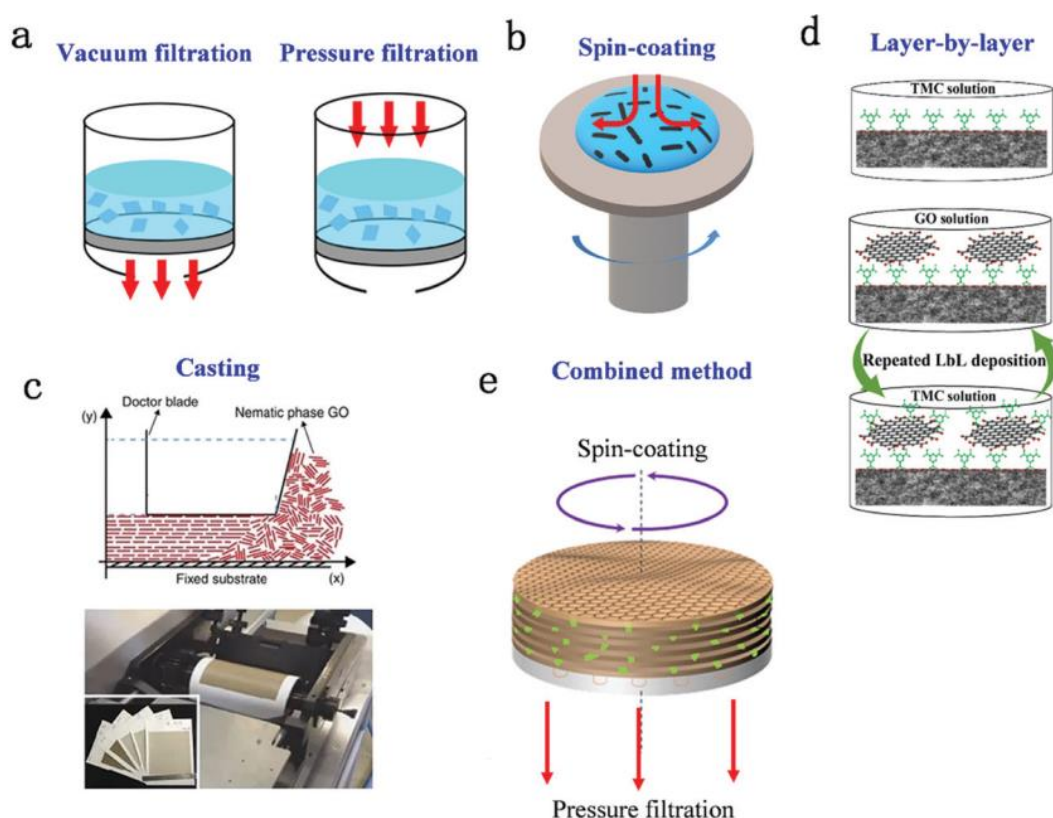


图 1-2 层状膜制备方法示例图：

(a) 抽滤法^[70, 71], (b) 旋转涂覆法^[63], (c) 铸造法^[64], (d) 逐层堆叠法^[72], (e) 组合方法^[73]

Fig.1-2 Representative preparation methods of lamellar membranes:

(a) pressure/vacuum filtration^[70, 71], (b) spin-coating^[63], (c) casting with shear alignment^[64], (d) layer by layer^[72], (e) combined method^[73]

逐层堆叠（LBL）自组装，如图 1-2 (d) 所示，是指在基底材料表面上交替沉积不同材料并对其堆叠的过程^[72]。该方法的实现主要依靠相邻层之间的相互作用，包括氢键、共价键、静电作用或范式作用。LBL 方法可以通过改变沉积次数来精确控制选择层的厚度从而调控最终结构的稳定性。所以，通常最终得到的膜结构能够稳定存在于水性或有机介质中。但是，这种方法的实现需要物质之间的相互作用，而且制备过程十分复杂和

耗时。近年来，越来越多的研究人员采用 LBL 与化学工艺结合的方法来制备结构稳定的薄膜结构。

当前层状薄膜的制备方法比较单一，难以在水平和垂直两个方向上对堆叠模式进行协同调整。实验结果表明，采用抽滤方法可以实现片层的垂直对齐，采用旋转涂覆或浇铸方法可以实现片层的水平对齐。Shen 及其研究团队发现^[73]，如果同时采用压力抽滤和旋转涂覆的方法就可以实现对 GO 层状膜的协同调节（图 1-2（e））。通过组合方法获得的层状膜能形成有序的堆叠结构和较大的纳米通道。

膜制备方法的广泛性和实用性在层状膜的应用中具有重要意义。现今工业上广泛采用涂覆法制备薄层状平板膜。此外，用抽滤法在中空纤维上贴附 2D 纳米片，可以促进层状膜的制备从实验室规模到工业规模的转变^[74]。但上述所有方法都是以均匀悬浮的纳米片材为基础。因此，选择合适的溶剂并进行必要的改进来提高溶液的分散性是至关重要的一个步骤。

1.5 二维纳米通道膜的应用

1.5.1 二维纳米通道膜在气体分离中的应用

人工膜结构可用于分离特定的分子或离子。在这些领域中，气体分离一直广受关注。由于当今气候变暖，越来越多的研究人员开始关注温室气体的排放和处理。所以，气体分离不论是从工业角度还是从环保角度都一直受到重视。例如，现今的工作主要集中在 H_2 的净化和存储、 CO_2 的捕获等方面。但由于气体分子的直径较小，且气体对分离工艺非常敏感，因此气体对分离装置的要求十分苛刻。近年来膜分离技术的兴起使得 CO_2 的分离不再像从前那样费时费钱。

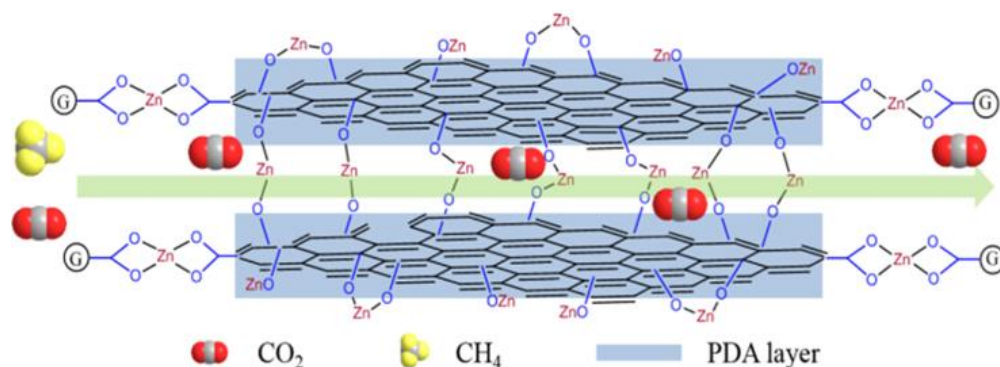


图 1-3 Zn^{2+} 插层氧化石墨烯 (GO) 结构示意图^[75]

Fig.1-3 Schematic diagram of the structure of Zn^{2+} intercalated graphene oxide (GO) ^[75]

Park 研究小组在 2013 年首次使用氧化石墨烯和石墨烯纳米通道膜进行了 CO_2 的分

离^[63]。Park 团队设计了多层堆叠的石墨烯和氧化石墨烯（GO）薄膜，在当时的实验中发现这种膜结构对所需气体具有特殊的分离作用，而且通过使用不同的堆叠方法来控制气流通道和纳米孔可以实现气体的选择性扩散。此外，对于分层（3 至 10 nm）的 GO 膜，通过调整 GO 堆叠结构中的互锁程度来调节气体的传输。Park 团队发现，在高相对湿度条件下，具有良好互锁结构的 GO 膜对 CO₂/N₂ 选择性较高，这意味着此种膜非常适合捕集燃烧后的 CO₂，甚至包括更湿的进料流。此后，许多研究团队开始关注 2D 纳米片的插层结构。

如图 1-3 所示，Jiang 的研究团队制备了一种离子插层的氧化石墨烯（GO）膜^[75]。在实验中，Jiang 团队预先使用聚多巴胺（PDA）涂覆，以多巴胺（DA）聚合的方式制备出 GO 纳米片层，然后再用多巴胺介导的络合反应使 GO 膜与锌离子（Zn²⁺）发生交联。在 GO 薄膜中，PDA 涂层创造的微观环境有利于锌离子的结合且为 GO 膜提供了特定的纳米通道。同时，PDA 和 Zn²⁺可作为交联剂调节 GO 纳米片的层间距。Zn²⁺在干燥的状态下也具有便于 CO₂ 迁移的能力。在此基础上，对 GO-PDA-Zn²⁺膜进行了 CO₂/CH₄ 两种气体的分离实验。结果表明，GO-PDA-Zn²⁺膜表现出了较高的 CO₂ 渗透率（175 GPU），两种气体的选择性为 19.1。另外，GO-PDA-Zn²⁺膜由于其稳定的膜结构和适当的层间距，在湿态下表现出更高的分离比，分离比为 32.9。该插层离子膜结构能广泛提高气体的渗透性和选择性。

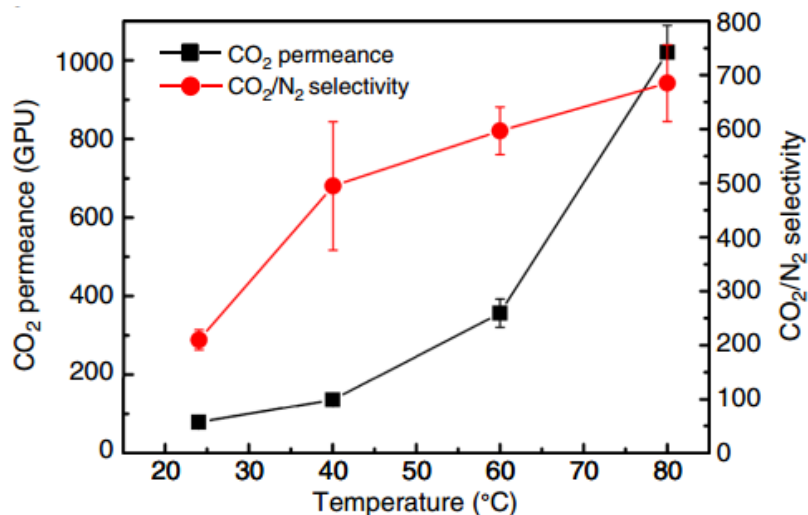


图 1-4 温度对 GOP 膜分离性能的影响^[74]

Fig.1-4 Influence of temperature on GOP membrane performance for mixed gas (CO₂: N₂ = 15%: 85%, vol%) separation under wet condition^[74]

通过在氧化石墨膜（GO）间交替接枝一种类似刷状的亲 CO₂ 试剂，Yu 的研究小组

合成了新型的插层膜结构^[74]。Yu 的研究团队采用简便的涂覆工艺，以氧化石墨烯(GO)为基体，制备了 20 nm 厚的层状中空纤维膜。实验测试后发现，这种膜结构能有效地实现 CO₂/N₂ 分离。这种膜结构的创意之处是在 GO 层之间交替接枝了类似刷状的亲 CO₂ 试剂——哌嗪。实验测试后发现，该膜在烟气条件中表现出良好的分离性能，CO₂ 渗透率为 1020 GPU，CO₂/N₂ 选择性高达 680。实验结果表明，该膜结构能够有效地从烟气中高效捕获、分离 CO₂。这有助于后续开发基于 GO 的 CO₂ 捕获膜。

近年来，二维材料家族出现了许多新的二维材料，其中最著名的就是 Mxene 结构。Mxene 材料结构的公式是 M_{n+1}X_nT_x，通常由选择性地刻蚀 M_{n+1}AX_n 相中的 A 元素层来获得。在结构公式中，A 代表 IIIA 或 IVA 族元素，M 代表过渡金属元素，X 代表碳或者氮元素，T 则是代表在刻蚀过后材料表面上的基团 (O、-OH、-F)。前段时间，Ding 的研究小组制备出具有排列整齐亚纳米通道的片状多层 Mxene 膜结构^[76]。

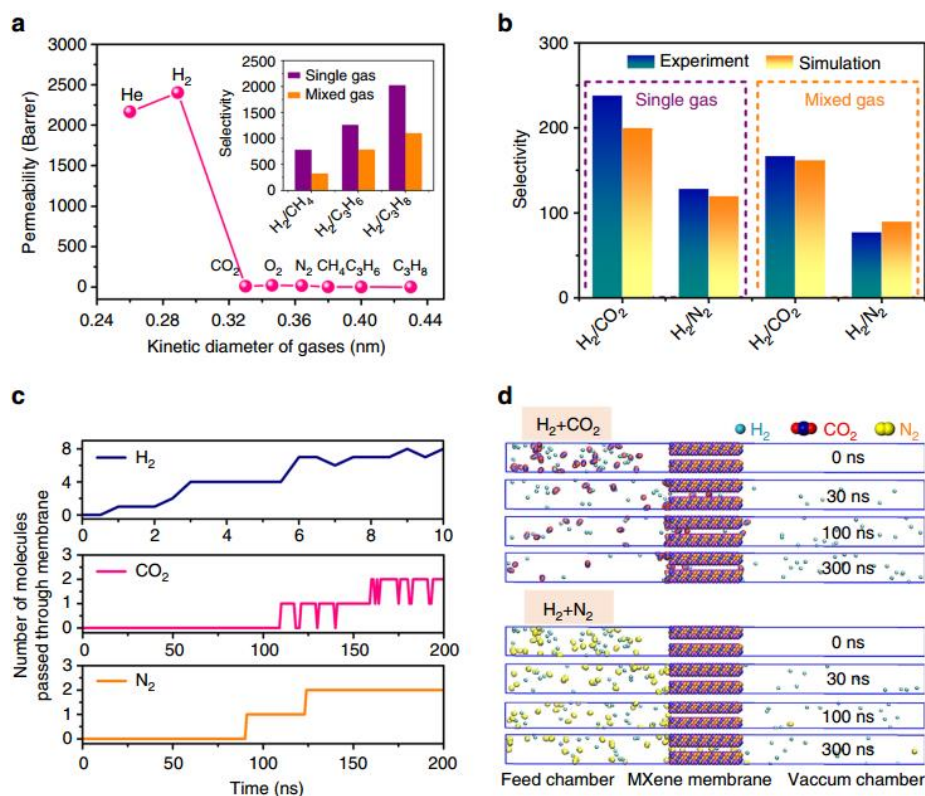


图 1-5 气体通过 MXene 的分子动力学模拟 (MD) 和实验结果对比^[76];

(a) 单一气体通过 2 μm 厚 MXene 膜的渗透率, (b) 实验和 MD 模拟在单气体和混合气体下的选择性对比 (c) MD 模拟中通过 Mxene 膜的气体分子数, (d) 分子动力学模拟轨迹示例图

Fig.1-5 MD simulations of the gas permeation through the MXene membrane compared with the experimental results^[76]: (a) single-gas permeabilities through a 2- μm -thick MXene membrane as a function of the gas kinetic diameter at 25 °C and 1 bar, (b) comparison of the experimental and MD simulated results, (c) the number of gas molecules that passed through the MXene membrane in MD simulation, (d) simulation snapshots at 0, 30, 100, and 300 ns for mixed-gas permeation system

研究表明，MXene 结构可以利用纳米片上丰富的表面终止基获得良好的气体分离性能。Ding 团队在气体分离实验中证实，这种 MXene 结构具有良好的 H₂ 渗透性，其渗透率高于 2200 Barrer 并且 H₂/CO₂ 的选择性高于 160（图 1-5）。另外，他们也对不同气体进行了 300 ns 的分子动力学模拟（MD）。模拟结果证实了相邻 MXene 纳米片之间的亚纳米层是气体分离的分子筛通道。从模拟结果中可以看到，H₂/CO₂（200）和 H₂/N₂（120）的模拟选择性与它们各自的 238 和 129 实验值相接近。随后，Ding 团队从四个 300 ns 的混合气体动力学模拟中得到了平均结果，H₂/CO₂（162）和 H₂/N₂（90）的选择性接近于 167 和 78 的相应实验选择性。动力学模拟结果和实验结果都表明，气体分子可以在具有特定间隔的纳米片之间快速传输。

多孔二维纳米片层本身具有丰富的纳米孔隙，这些纳米孔隙可以显著提高气体的渗透性和选择性。在这些结构中，金属有机框架（MOF）和 MXene 一样受到了广泛的关注，MOF 也属于新型二维材料家族中的一份子。Peng 的研究团队制备了 1 nm 厚层状 MOF 片，其横截面积大，结晶度高^[77]。此 MOF 片材为超薄分子筛膜的构建基板，利用此片材所制备出来的膜结构可实现高达数千 GPU 的 H₂ 渗透率，且 H₂/CO₂ 选择性大于 200。不仅如此，该团队还发现，抑制纳米片的层状堆积可以实现气体渗透率和选择性的双重增加。

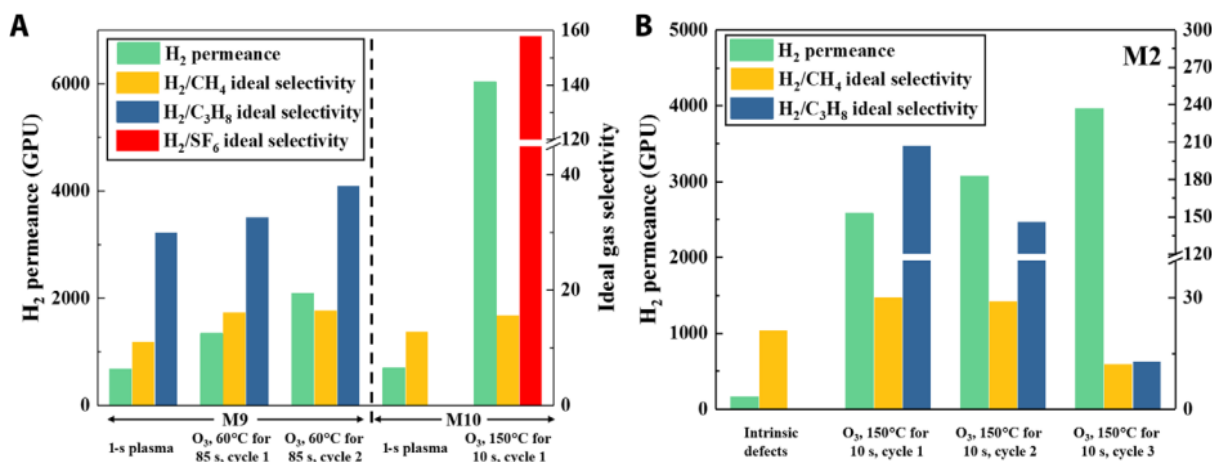


图 1-6 经 O₃ 处理前后石墨烯膜的气体分离性能^[78]：

(a) 石墨烯在 60°C (85 s)或 150°C (10 s)进行 O₃ 及等离子体处理后的 H₂ 渗透性和选择性，(b) 石墨烯在 150°C (10 s)的 O₃ 处理后的渗透率和气体选择性

Fig.1-6 Gas separation performance of graphene membranes before and after the O₃ treatment^[78]：

(a) H₂ permeance and ideal gas selectivities of 1-s plasmatreated graphene M9 and M10 after O₃ treatment at 60°C (85 s) or 150°C (10 s), (b) H₂ permeance and ideal gas selectivities of M2 (intrinsic defects) after repeated O₃ treatments at 150°C (10 s)

将纳米孔引入单层石墨烯晶格中，并进行气体分离也是目前的研究热点之一。但纳米孔的孔密度大小很不好调整，这一直制约着单层石墨烯膜结构的发展。不过，Zhao 的研究团队在 2019 年提出了一种新的孔引入策略，使单层膜结构重新进入人们的视野^[78]。通过 O₂ 等离子体及 O₃ 的协同作用，Zhao 的团队开发出一种缺陷成核和孔扩展的策略，从而实现了石墨烯上纳米孔的引入。这种方法在石墨烯上引入了高密度（约 $2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ）的 H₂ 筛孔，同时将 CH₄ 渗透孔数限制在 13% 到 22% 之间。最终的实验结果表明，该结构针对不同气体混合物能够实现超高的分离效果（H₂ 渗透率为 1340-6045 GPU；H₂/CH₄ 分离比例在 15.6-25.1；H₂/C₃H₈ 分离比例在 38.0-57.8）。该论文提出的制备方式也为在单层膜结构中引入纳米孔提供了新的思路。

1.5.2 二维纳米通道膜在离子分离中的应用

离子筛分一直是膜研究的重点，膜技术的低成本、低损耗使反渗透膜技术在人们的日常生活中得到普及。其中应用最广泛的就是净水处理及海水淡化。膜技术的普及可以越来越多地满足现代对淡水的需求。目前，大多数商业的净水膜仍然采用聚合物膜结构，但聚合物膜结构的孔径大小难以控制，而且其机械稳定性较差。因此，近年来，大量研究工作逐渐集中在无机分离膜结构上。Dai 及其研究团队在 2015 年时首次使用可控孔径的单层石墨烯结构进行海水淡化^[44]。Dai 团队在实验中使用了一种方便的氧等离子体蚀刻工艺，把纳米级的孔引入单层石墨烯中，并证明了这种工艺可以调节孔径大小。研究表明，用该方法制备的多孔石墨烯膜可以作为高效的海水淡化膜，膜结构展现出较高的离子排斥能力和快速的水传输能力。随后，使用饱和水蒸气作为脱盐的驱动力进行海水淡化测试，发现排盐率接近 100%。在此之后，不同的膜结构开始逐渐被应用起来。

其中，氧化石墨烯（GO）膜因其优良的净水性能而吸引了众多关注。Li 的研究团队设计了一种外部压力调节（EPR）系统^[79]，它包含了一层 GO 膜，通过调节高分辨率外部压力来淡化海水。在海水淡化实验中，加压后的 GO 膜对 NaCl 有 97% 的高排除率，而在低进料条件下，净水渗透率可高达 $25 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。Li 团队的工作提供了一种新的物理策略来调节膜的层间间距，以实现所需要的各种过滤性能（图 1-7 所示）。此外，Damien 的研究团队也合成了一种 MoS₂ 的膜结构^[80]。他们利用膜表面负电官能团及特定的孔径尺寸实现了有效的海水淡化并且排盐率远高于市面上的商业膜。

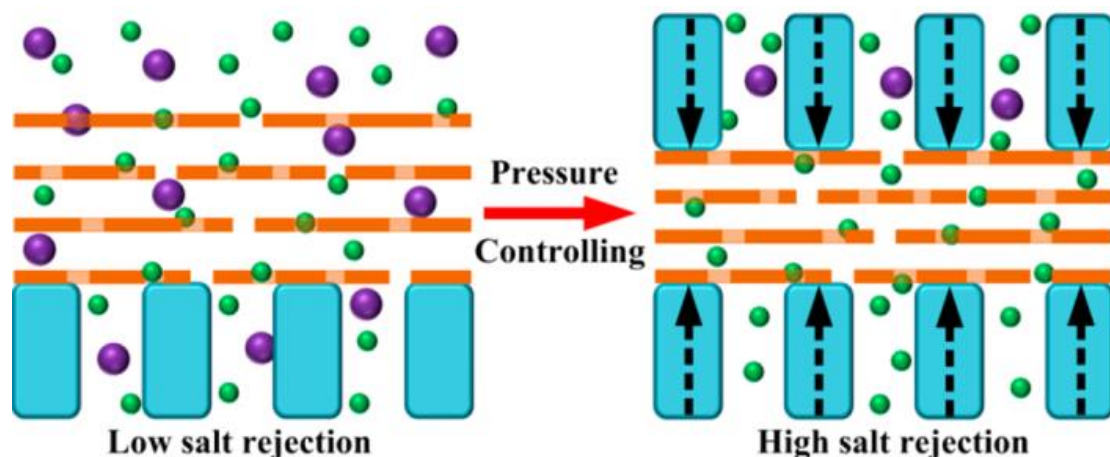


图 1-7 有无压力控制下的低和高排盐率模型示意图^[79]

Fig.1-7 Schematic diagram of the model of low and high salt rejection rates produced with or without pressure control^[79]

除海水淡化外，也有很多的研究小组将目标聚焦于其他离子的分离工作。其中钾/钠离子的分离一直都是研究的一项热点和难点。钾/钠离子因二者电性相同、原子半径差别较小，所以分离困难较大。虽然生物通道结构这些年逐渐被一一解析出来，但是生物通道结构的复杂性为研究其中离子的分离机制带来了很大的阻碍。因此，通过仿生通道或者人工纳米通道我们可以辅助性的研究生物通道的分离机制，为生物通道内的离子传输提供相应的理论支撑。近些年，钾/钠离子分离相关领域的文章层出不穷，相关领域的工作也一直受到关注。

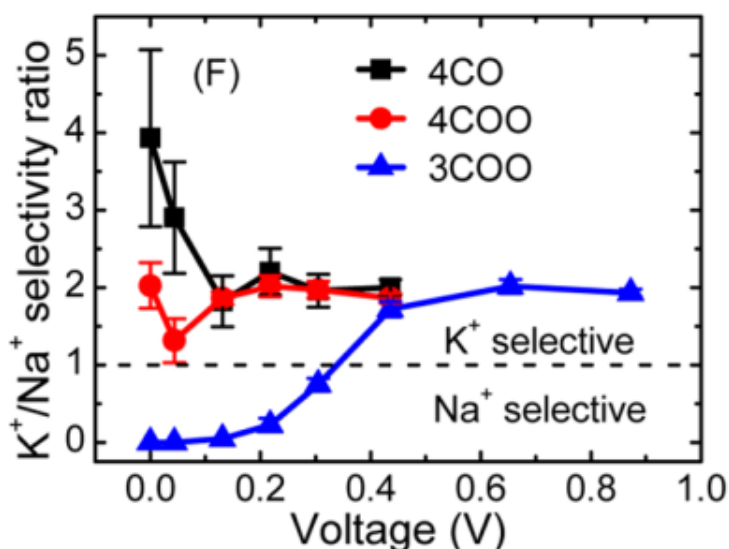


图 1-8 在不同基团修饰的纳米孔及不同电场强度下 K⁺及 Na⁺的离子流大小变化曲线^[81]

Fig.1-8 The curves of K⁺ and Na⁺ currents under different groups and different electric field strengths^[81]

2014 年时，Corry 的研究小组通过仿照生物通道配体形式引入不同基团到石墨烯纳

米孔处^[81]，他们发现引入羰基及羧基以后这种单层的石墨烯纳米孔实现了 K^+ 和 Na^+ 的高效分离（图 1-8 所示），这主要的原因归结于不同离子与集团的亲和性差异，其次还表明跨膜电压可以改变羧基修饰纳米通道的离子选择性。由于 Na^+ 与孔上羧基官能团的结合能较强，在 Na^+ 与孔之间形成了稳定的离子孔结构。因此，在低电压下，孔隙中的离子更容易被 Na^+ 取代。在高压电场的作用下，纳米孔被转换成选择性地传导 K^+ ，选择性约为 2:1。

Smolyanitsky 的研究小组用氧原子取代纳米孔周围的碳原子^[82]，形成冠醚状孔结构。他们使用这种冠醚状孔结构进行了拉伸晶格的分子动力学模拟，研究了拉伸晶格应变对离子渗透的影响。研究表明，这种冠醚状的离子通道对拉伸具有敏感性，当各向同性晶格应变达到 2% 时，离子电流将增加一个数量级。此外，他们发现这种应变机制会产生两种离子的分离。后续计算表明，这种分离机制是由于离子-冠醚相互作用与离子-溶剂相互作用之间的竞争而产生的。因此，他们也证明在这种冠醚孔结构中可以实现离子的筛分。

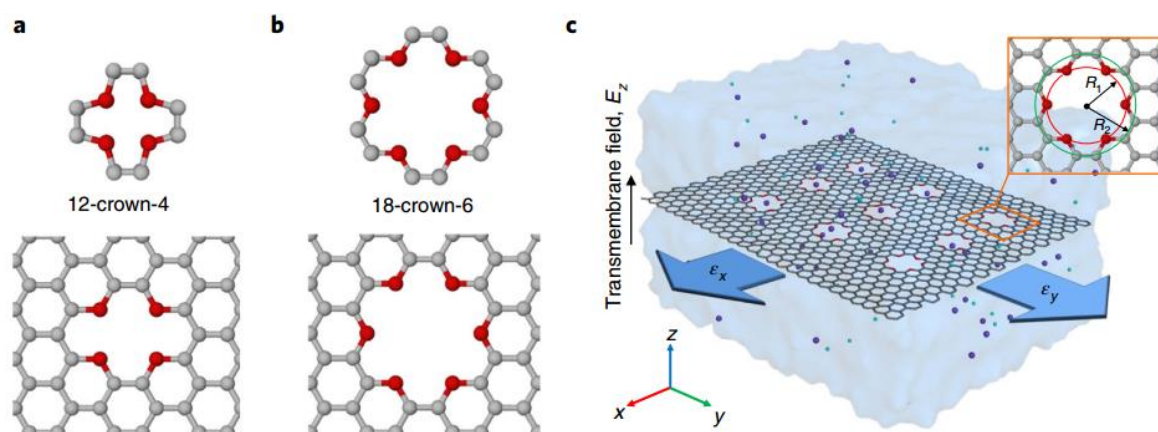


图 1-9 孔结构和模拟系统示意图^[82]：

(a) 12-冠-4 和 (b) 18-冠-6 分子及嵌入石墨烯后的膜结构，(c) 模拟系统：石墨烯膜并在膜上嵌入了九个 18-冠-6 的冠醚结构

Fig.1-9 Examples of crown ethers and schematic of the simulated system^[82]: examples of 12-crown-4 (a) and 18-crown-6 (b) molecules and their graphene-embedded analogues, (c) the simulated system: graphene membrane with nine embedded 18 crown-6 ethers in aqueous salt solution

Sint 的研究小组使用了 H 和 F-N 基团来修饰石墨烯纳米孔并使用修饰过后的纳米孔来进行离子分离的动力学模拟研究^[83]。他们的研究发现 H 改性单层石墨烯孔更容易通过阴离子，而 F-N 改性的纳米孔更容易通过阳离子，并且 K^+ 的通过量远大于 Na^+ 。根据模拟的结果他们发现造成这种分离差异的原因是水合离子的稳定性。随着离子半径

的增大，离子水化层中的水分子相对而言结合越弱、越容易丢失。因此在水合离子跨膜的过程中，与水分子结合相对较弱的离子更容易失去水合层中的水分子并通过纳米孔。

1.6 本论文的研究内容和意义

1998年 MacKinnon 及其同事首次从链霉菌细胞中解析出钾离子通道的结构^[84]，并发表于 Science 期刊上。MacKinnon 发现链霉菌（*Streptomyces lividans*）的钾通道是一种完整的膜蛋白。此外，他们还发现：四个相同的亚基（蛋白质多肽链中的三级结构）会形成一个倒置的圆锥通道（图 1-10），这个倒置的圆锥就是至关重要的选择性过滤器。

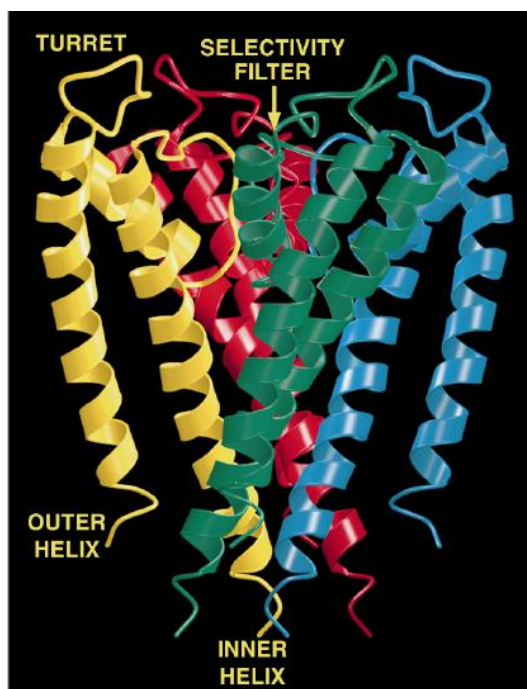


图 1-10 生物钾离子通道结构示意图^[84]

Fig.1-10 The structure of the KcsA nanochannel^[84]

钾离子通道中特殊的圆锥通道结构为离子的快速传导奠定了重要基础。随着第一个生物钾离子通道被解析之后，众多科研工作者逐渐聚焦于仿生纳米通道的研究，试图通过构建一系列的纳米通道来模拟生物通道中离子或者分子的分离特征。但是，现今的研究工作分离性能不高并且分离膜并不具备三维纳米通道的特征。此外，现今针对气体分离的研究工作也同样面临分离比不高、分离机制不清晰的问题，大部分气体分离实验方面的工作对内部分离机制解释较少。综上所述，大部分的研究工作并没有提出非常明确的分离机制，这极大抑制了纳米流体理论及功能化纳米流体器件的制备。因此，本论文针对以上问题，采用分子动力学模拟的方法开展研究，研究内容如下：

(1) 石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子输运及分离性研究

采用三层、六层和九层的多孔石墨烯构筑形成了不同长度的纳米通道，并研究纳米通道中钾/钠离子传输及分离性能。首先研究了体相溶液中钾/钠离子水合结构的稳定性，明确了两种离子水合结构的差异。其次，研究了纳米通道中离子分离的性能，考察了纳米通道长度对离子分离的影响。最后，对纳米通道中离子水合结构及输运行为进行探究，明确了纳米通道对离子水合结构及传输行为的影响。

(2) 羰基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子分离机制

进一步在石墨烯纳米孔上引入羰基，以模拟钾离子通道的真实环境。采用六层羰基化石墨烯构筑纳米通道，考察了纳米通道内钾/钠离子的输运行为。首先，对羰基化石墨烯纳米通道的分离性能进行研究，考察不同电场强度对离子分离的影响。其次，研究了羰基化石墨烯纳米通道的结构特性及离子传输能垒，明确了钾钠离子在羰基化纳米通道内传输的能垒差异。最后，对羰基化纳米通道内钾/钠离子水合结构及输运行为进行研究，考察水合结构对离子输运的影响及离子的输运方式。

(3) GO-SDESM 纳米通道分离 CO₂ 的机理研究

通过在氧化石墨烯 (GO) 层间内填充深共熔溶剂 (DES) 组成复合离子液体层压膜 (GO-SDESM) 并探究气体分离性能。首先，对 GO 内 DES 的微观结构进行研究，明确了 GO 纳米空间内 DES 的结构分布。其次，考察了不同气体与 DES 之间的相互作用，明确 DES 对不同气体的亲和性。最后将受限空间中的 DES 与体相进行对比，明确了受限空间对 DES 气体亲和性的影响。

本文通过对不同纳米通道的研究，可为后续纳米通道膜结构的设计及纳米通道中离子、分子输运行为提供理论指导。

第二章 石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子输运及分离性研究

2.1 引言

自从 1998 年获得第一个生物钾离子通道以后，越来越多的研究学者将目光聚焦于生物通道内离子的传输机制。其中钾离子通道备受关注，因为它可以短时间内实现 1000:1 的钾/钠离子分离比。但是，钾离子生物通道的结构十分复杂，除了外部杂乱的四螺旋感压区域以外，内部的选择性分离区域更是难以观测。

大批的研究学者将目光集中于纳米分离膜，通过化学手段修饰特定的官能团或者控制特定的尺寸来模拟钾离子通道中的分离现象。很多的实验都得到了新颖的结论和良好的分离比，但是与生物通道相比较差距甚远。此外，大部分的分离膜结构为单层理想的膜结构，而钾离子生物通道是一个具有大约 12 Å 长度的立体通道，通道的内壁上带有负电的特征基团。因此，理想的单层膜结构相对而言无法直观的反应生物通道内离子的传输行为和分离行为。

本章节中将利用分子动力学模拟的手段来探究由不同层数石墨烯堆叠成的纳米通道内水分子和离子的输运及分离行为，探究纳米通道长度对离子传输的影响。此外，将与体相溶液中的水分子和离子进行比较，探究受限空间对离子、水分子形貌及传输的影响。

2.2 模型及模拟方法

2.2.1 模型构建

实验中将采用全原子分子动力学模拟的方法来开展研究。模型的设置如图 2-1 所示，使用 Materials Studio 软件建立了一个含有 NaCl 和 KCl 混合溶液的盒子，在这个混合溶液中放入了 16 个 Na⁺和 K⁺、32 个 Cl⁻还有 7430 个水分子，以使得溶液的浓度和密度维持在 0.14 mol/L 和 1.035 g/cm³，在建模时放入这么多水分子的原因在于为了防止离子之间的团聚。

对于纳米片层方面，使用了图 2-1 (a) 所示的宽度和长度都在 40 Å 左右的石墨烯纳米片。对于纳米片中间的纳米孔，采用宽度在 8.6 Å 左右的纳米孔，因为水合离子的直径大约在 6 Å 左右，这样设置纳米孔使得离子能够脱水并通过纳米孔。挖孔过后，使用量化计算了纳米片上的电荷，计算结果表明孔边缘处碳原子带负电荷，这样有利于正

电钾/钠离子快速的进入至纳米通道中。

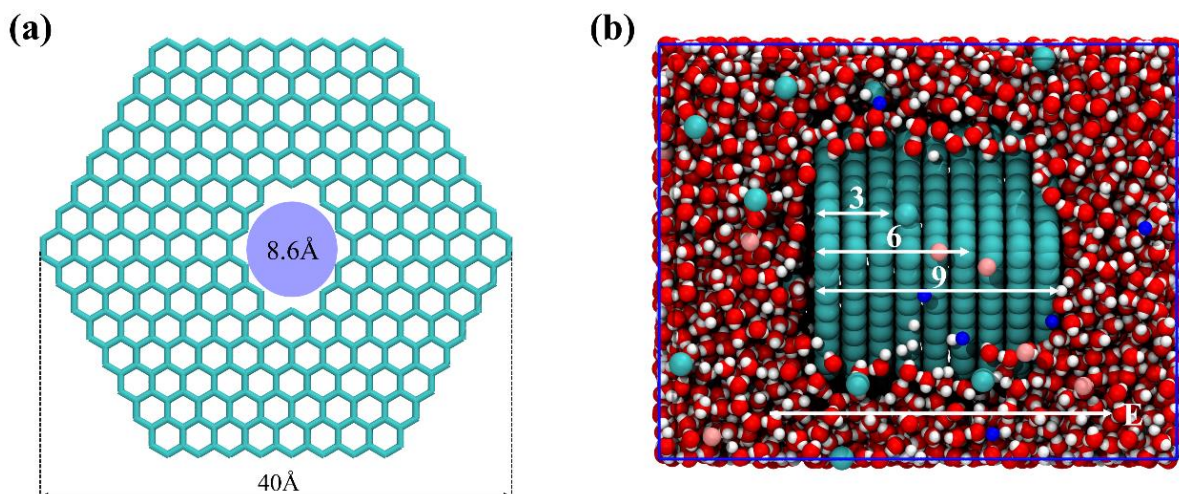


图 2-1 (a) 石墨烯纳米片结构, (b) 溶液盒子, 其中红色原子代表 O、蓝色和粉色原子代表 Na 和 K、盒子中间的青色原子代表 C、周围的青色原子代表 Cl、E 代表沿盒子 Z 方向的电场
Fig.2-1 (a) simulation of the graphene nanosheet structure used, (b) the model box used in the simulation, where the red atom represents O, the blue and pink atoms represent Na and K, the middle cyan atom represents C, the surrounding cyan atoms represent Cl, and E represents the electric field along the Z direction of the box

为了探究通道长度的影响, 建立了三层、六层和九层堆叠的石墨烯纳米通道。图 2-1(b)中展示了九层石墨烯堆叠所得到的模型, 其余三层和六层堆叠的模型与九层类似。在模拟的过程中将施加一个沿盒子 Z 方向的电场来模拟生物通道结构的电压门控驱动, 这个电场力也是作为离子运动传输的驱动力。除此之外, 体相模型是将石墨烯结构从图 2-1 中剔除, 其余参数并未改变。

2.2.2 模拟参数设置

模拟中, 使用了 Large-scale Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 软件来进行分子动力学模拟, 模拟过后使用 VMD 可视化软件观看轨迹。在模拟的模型中, 针对水溶液中的离子均采用 CHARMM27 力场, 针对水分子均采用 TIP3P 水模型。之前的工作已经证明该力场和水模型可有效地描述石墨烯、水和离子之间的相互作用^[85]。石墨烯中 sp^2 杂化的碳-碳 Lennard-Jones (LJ) 参数为 $\sigma_{cc}=3.9848 \text{ \AA}$ and $\epsilon_{cc}=0.0700 \text{ kcal/mol}$ 。其它原子的 LJ 参数是从参考文献和使用 Lorentz-Berthelot 混合规则计算获得。在模拟过程中设置的范德瓦耳斯耦合截断半径为 12 \AA , 并使用粒子-粒子-粒子-网格法 (PPPM) 来处理长距离静电相互作用。体系中所有的作用参数都列举在表 3-1 中。

此外, 使用三维网格法来处理长距离静电相互作用。整个模拟过程是在 NVT 系综中进行, 模拟的时间步长是 2 fs , 模拟的温度是 298 K 。离子在多层石墨烯纳米通道中

的传输受到不同电场的驱动。每个模拟体系模拟时间均为 11 ns，前 1 ns 用于体系的平衡，最后 10 ns 用于数据分析，模拟过程中每隔 4 ps 进行一次数据收集。除分子动力学模拟外，文中还涉及到部分使用量子化学计算的方法来计算离子与水分子之间的结合能。量化计算使用的是 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件。计算中使用平面波赝势法来描述电子-离子相互作用并使用 PBE 泛函来描述体系中交换关联项。截断能设置在 400 eV，第一布里渊区 k 点设置为 1×1×1，能量和原子受力收敛标准分别定在 1×10^{-5} eV 和 0.01 eV/Å。

表 2-1 动力学模拟中原子的 LJ 参数

Table 2-1 The LJ parameters for simulation model

元素名称	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
C _(sp2)	0.1050	3.7500
H _w	0.0460	0.4000
O _w	0.1521	3.1507
Na	0.0469	2.8215
K	0.0870	3.5275
Cl	0.1500	5.5400

为了识别离子的水合结构，使用 Fortran 语言编写了离子的水合结构识别程序。识别程序针对每个电场条件下的后 3000-5000 帧进行分析。水合半径的设置是 K⁺:3.2 Å，Na⁺:3.5 Å，分析的区域是多孔石墨烯堆叠形成的中心纳米通道。同时，使用 TCL 和 Python 语言编写了离子数目统计程序及密度分析程序，目的是使用它们来分析模拟时间内通过纳米通道的离子数目和通道任意方向上水分子的密度分布。

2.3 结果与讨论

2.3.1 体相溶液中钾/钠离子水合结构稳定性研究

前期的研究结果已经证明，离子还有水分子在纳米受限空间与体相中会展现出不同的结构特征。因此，先对体相混合溶液进行动力学模拟并对其各项参数和离子的形貌进行分析。模拟结果表明，在体相结构中，离子以水合结构的形式存在，并且存在一级和二级水合壳层这与之前的研究相一致。同时发现，Na⁺的水合壳层比 K⁺更大含水分子量更丰富。通过量子化学计算的方式得到了两种离子与水分子的结合能，计算结果表明 Na⁺

的结合能相对于 K^+ 更高，这与之前实验上的结果也相一致。

图 2-2 中展示了两种离子在体相溶液中相对周围水分子上氧原子之间的径向分布函数 (RDF)。图中横坐标代表计算粒子与参考粒子之间的距离，纵坐标代表在距离 r 处找到计算粒子的相对概率，最后计算结果收敛到 1。从结果中可以清楚地看到， Na^+ 和 K^+ 的 RDF 曲线有着两处起伏，这意味着两种离子都有着明显的一级水合和二级水合壳层。此外， Na^+ 的一级水合壳层位置在距离 Na^+ 2.5 Å 左右，而 K^+ 的一级水合壳层位置在距离 K^+ 2.7 Å 左右。这是由于， Na^+ 的半径相对 K^+ 更小，更小的离子半径使得 Na^+ 表面有了更多的空间来接触水分子，因此它的一级水合结构距离更短，可以接触的水分子数目也更多。通过对比二者的一级水合壳层即可证明 Na^+ 的一级水合壳层中找到水分子的概率更高，这说明 Na^+ 的一级水合壳层中含有的水分子更多。同样的，通过对比两种离子二级水合壳层也可发现 Na^+ 相对 K^+ 拥有更短的水合半径和略微更多的水分子含量。这种特殊的微观结构使得 Na^+ 与水分子接触更为紧密，因此它的水合壳层相对更加稳定不易破坏，而这也是产生离子分离的一个重要原因。

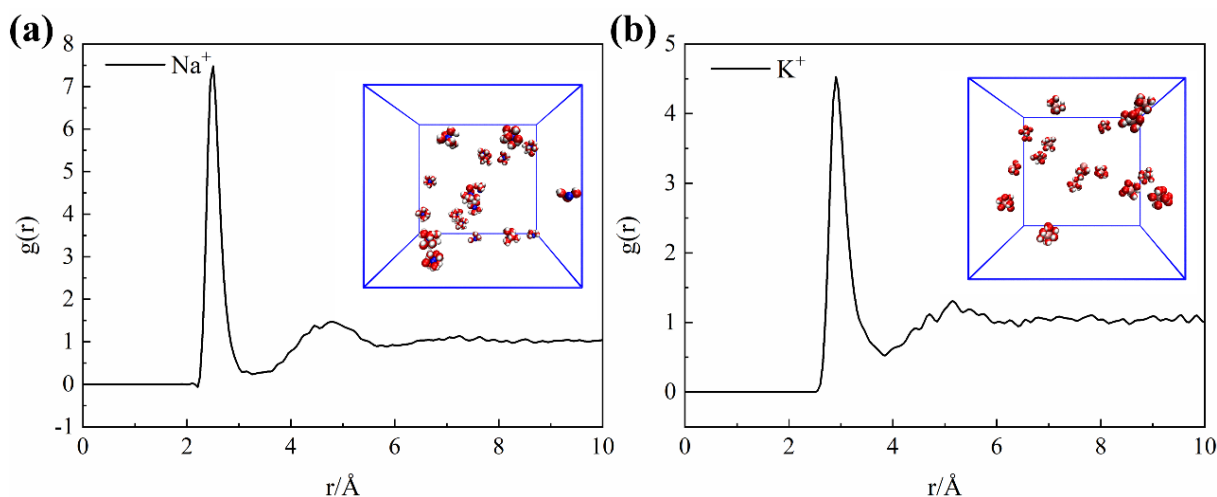


图 2-2 Na^+ 及 K^+ 与溶液中水分子上氧原子之间的径向分布函数 (RDF)

Fig.2-2 The radial distribution function between ions and oxygen atoms on H_2O

在之前的研究中，Zeng 等人就通过计算证明， Na^+ 较小的离子半径使得它具有更大的比表面积，而这种更大的比表面积使得更多的水分子可以与其接触且水合距离更短。为了进一步证明水合结构的稳定性，采用量子化学计算的方式来研究不同离子与水分子的结合能。图 2-3 中展示了 K^+ (a) 和 Na^+ (b) 在溶液中的水合结构。从图中可以看到， Na^+ 水壳层中水分子的数目相对 K^+ 更多，并且 Na^+ 的水合致密程度更高。这确实与 Na^+ 较小的离子半径有关，较小的离子半径使得其有更多的机会与水分子接触。此外，通过观察水合壳层的基本形貌发现，由于静电吸引作用，水分子都产生了氧原子偏向于离子

的取向结构。在图 2-3 (c) 中，两种离子的结合能都被呈现了出来。其中， Na^+ 的结合能在大约-29 kcal/mol 而 K^+ 的结合能在大约-24 kcal/mol，两种离子的结合能差异大致在 5 kcal/mol。

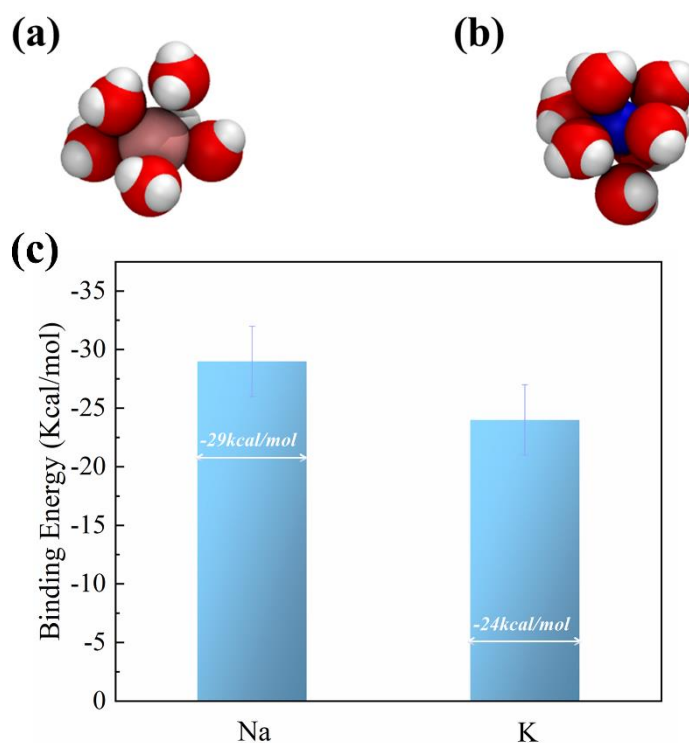


图 2-3 体相溶液中 K^+ (a) 和 Na^+ (b) 的水合结构示意图 (c) 通过量化计算得到的 Na^+ 和 K^+ 与水分子之间的结合能

Fig.2-3 Schematic diagram of the hydration structure of K^+ (a) and Na^+ (b) in the bulk solution (c) The binding energy of Na^+ and K^+ obtained by DFT

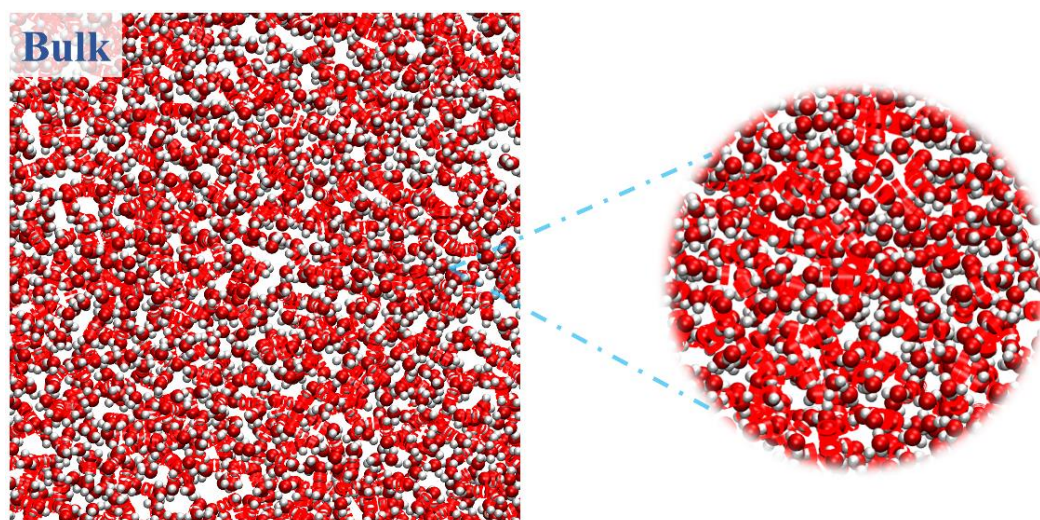


图 2-4 体相溶液中水分子的氢键网络，其中红色的圆圈代表氢键

Fig.2-4 The hydrogen bond network of water molecules in the bulk solution, where the red circles represent hydrogen bonds

结果表明, Na^+ 的水合结构更加稳定, 这种稳定的水合结构使得 Na^+ 相对 K^+ 更难“脱水”, 也意味着在通过特定尺寸的纳米孔时, Na^+ 跨孔需要消耗的能量比 K^+ 更高。除计算了体相中离子的水合结构和各项性质外, 在这里也展示了体相溶液中的水分子形貌并准备和后文受限空间形成对比。图 2-4 中可以看到, 体相溶液中水分子以氢键网络相互连接并十分致密。图中红色的圆圈代表着水分子中的 O 和 H 所形成的氢键。这种氢键网络是一种动态网络, 它会随着时间改变、溶液中物质成分改变而时刻发生变化, 因此每一次都伴随着氢键网络的破坏和重组。但是当水分子进入到纳米受限空间后水分子的氢键网络被破坏, 取而代之的是链状结构, 此部分在后文中会进行详细介绍。

2.3.2 单层石墨烯纳米孔中钾/钠离子传输势垒差异

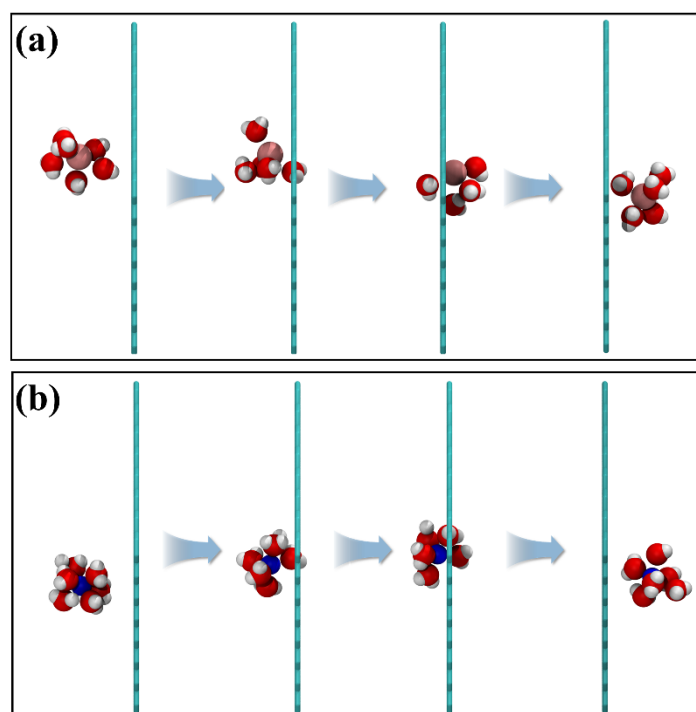


图 2-5 Na^+ 和 K^+ 跨越单层石墨烯纳米孔结构示意图

Fig.2-5 Schematic diagram of the structure of Na^+ and K^+ across single-layer graphene nanopores

研究受限空间中的水分子和离子传输有助于拓展纳米流体在微纳尺度的应用。因为本文中的受限空间是由石墨烯堆叠而成, 所以离子在受限空间中的传输也可看成逐层跨膜的过程。因此, 先对离子跨越单层石墨烯纳米孔进行了模拟研究。上文提到离子在体相溶液中是以水合离子的形式存在, 因此, 当水合离子穿越小于水合半径的空间时, 水合离子周围的水分子会发生脱去、翻转等改变。图 2-5 中展示的就是水合 Na^+ 和 K^+ 跨越单层石墨烯的示意图。图中可以看到, Na^+ 还有 K^+ 在跨膜前都会失去部分水

分子并且周围剩余水分子的位置和取向也会发生改变。而当离子跨越过石墨烯纳米孔后，离子会迅速恢复到原有的水合壳层结构。经由之前计算的结合能可以得知， Na^+ “脱水”消耗能量更高，这也意味着 Na^+ 相对于 K^+ 在跨膜前的“脱水”过程更难。

为了进一步证明上述结论，采用伞状抽样（US）和数值加权平均的方式计算得到了两种离子跨越纳米孔的势垒（PMF）大小。计算过程中，在 Z 方向设置了 5 个反应坐标，给与每个离子一个弹簧力，让每个离子从 5 \AA 运动到 10 \AA ，中间每个反应坐标均跑 2 ns 的时间。

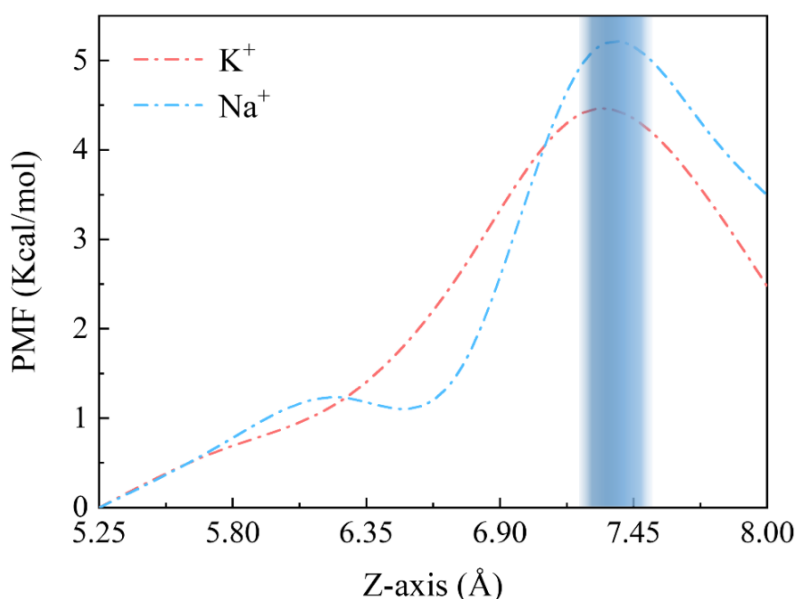


图 2-6 Na^+ 和 K^+ 跨越石墨烯纳米孔的势垒大小

Fig.2-6 The barrier of K^+ and Na^+ across graphene nanopore

计算完成后，使用数值加权平均的方法来重新构建 PMF 数值。最后的计算结果可以证明数值加权平均和伞状抽样方法计算势垒是十分合适的。计算结果展示在图 2-6 中，从图中可以看到，蓝色的半透明柱状图标注的是石墨烯板的位置，石墨烯纳米孔位于 7.45 \AA 左右的位置，离子在跨越纳米孔的过程中伴随着势垒的升高和降低并且在 7.45 \AA 左右的位置达到了最高的势垒。随后发现， Na^+ 的跨膜势垒明显高于 K^+ ，这与之前得到的结果一致。最终的计算结果也确实证实在跨膜过程中 Na^+ 的能量损耗天然高于 K^+ ，而这种能量的差异也是产生一系列钠钾分离的重要因素。

2.3.3 多层石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子分离性能研究

本章的最后一节探究了石墨烯堆叠纳米通道中钾/钠离子的分离性能。分别统计相同时间内三个通道中两种离子的通过数目并做对比，以 K^+ 的通过数目与 Na^+ 的通过数目

相比，得到每个通道中的钾/钠分离比。

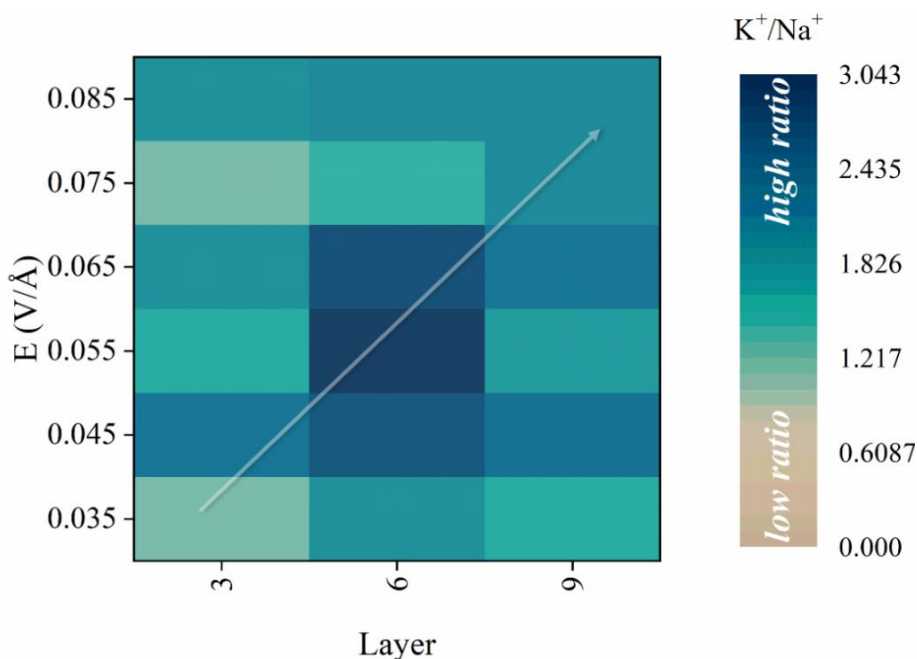


图 2-7 不同层数堆叠纳米通道中 K^+/Na^+ 的通过数目分离比变化

Fig.2-7 Heat map of separation ratio changes in different layers of stacked nanochannels

在图 2-7 中展示的是三至九层堆叠纳米通道内分离比的热点图。图中横坐标代表不同层数，纵坐标代表不同电场强度。在计算分析后发现，随着电场强度的增加两种离子的通过数目都有所增大。这是因为更大的电场驱动力使得离子有更高的概率冲破入口处的势垒并且也会缩短离子在通道中的运输时间。而二者之间的分离比会随着纳米通道层数的增加而有明显增大的趋势。本文认为这与纳米通道的结构及离子的跨膜势垒差异有关，由于所使用的通道是由石墨烯片层堆叠得到，因此可以认为离子在通道内的传输是逐层跨膜的一个过程。上文计算所得到的结果表明 K^+ 跨膜所需势垒较 Na^+ 更低，这意味着相同时间内 K^+ 通过的数目更多、传输所需时间更短。而逐层跨膜的过程中必然会导致两种离子跨膜总势垒的增加和势垒差异的拉大。因此，随着纳米通道的增长，二者之间的分离比会有一个升高的趋势。

为进一步表明层数增多后离子跨越通道势垒的变化，以三层堆叠纳米通道为例，计算两种离子能垒的改变。从图 2-8 中可以看到，相比于单层的纳米片，多层纳米通道中层层跨膜的过程使得离子势垒高低起伏。同时在通道的入口及中间处可以明显的看到 Na^+ 的跨越势垒高于 K^+ 。由此可以看出，在通过纳米通道中离子的跨越势垒与单层纳米孔完全不同，随着通道层数的增加其中的势垒会更高起伏会更多。在实际的观察中，九层堆叠通道通过的离子数目相比三层和六层有所下降并且离子通过的时间变得 longer。三

层通道虽然离子流较高，但是分离比较低， K^+ 和 Na^+ 的数目分离比平均在 1.6 左右，较短的通道使得两种离子在一定驱动力下都可以较为轻松地通过。因此，较短或较长的纳米通道在研究离子分离方面并不适用，纳米通道要具备适合的长度方可展现出较好的分离、传输效果。

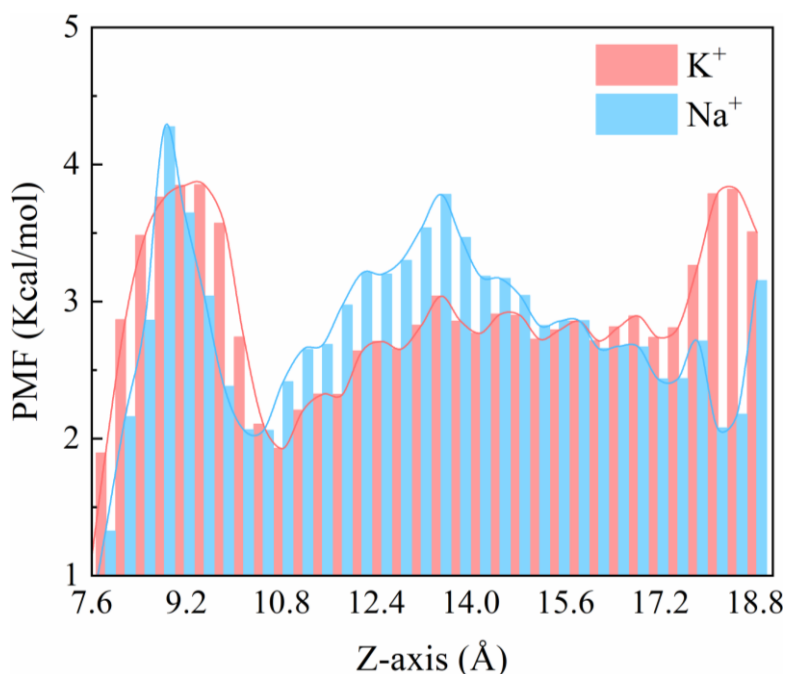


图 2-8 K^+ 及 Na^+ 跨越三层石墨烯堆叠纳米通道时能垒的变化

Fig.2-8 The potential of mean force (PMF) changes when K^+ and Na^+ cross three-layer graphene stacked nanochannel

2.3.4 多层石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子输运行为研究

单层膜结构中离子的传输方式和跨膜能量的损耗都在上文有所展示，为进一步探究纳米通道中离子的传输特征，对多层石墨烯堆叠纳米通道内的离子传输方式进行分析。分析结果表明离子和水分子在纳米受限空间中都展现出相对体相溶液不同的形貌及传输特征。

首先，探究水分子在通道内传输的方式，如图 2-9 所示，相比体相空间中水分子的网状结构，在纳米空间内水分子的传输大多偏向于链状。通过图 2-9 (a) 中水分子在通道内 Y-axis 方向的密度分布可以发现，水分子集中分布于通道的中心位置处。这是由于，孔壁的尺寸及孔壁表面的范德瓦耳斯作用和静电作用使得水分子无法在边缘处有大量的聚集。这个结果与之前 Yang 研究团队的结果相一致^[86]，Yang 团队提出了一种多尺度计算流动的方法并将膜关键位置处的分子动力学 (MD) 模拟与连续流动阻力模型相结合。他们通过碳纳米管中水流的模拟结果来校准带有滑移的 Hagen–Poiseuille–Weissberg 方程。

研究表明，在小于 2 nm 的直径下，滑移长度、密度和粘度会随碳纳米管直径的变化而变化。Yang 团队展示了不同尺寸碳管中水结构变化的结果。从他们的模拟结果中可以看出：当通道尺寸逐渐增大时，水结构从有序转变为无序。

而在本工作中，随着通道尺寸的增大，这种中心集中分布的水分子会逐渐向边缘聚集从而在孔壁处产生较高的密度分布。此外，在图 2-9 的 (b) 至 (d) 中也展示了三至九层石墨烯堆叠形成的纳米通道中水分子分布示意图。从水分子输运过程中的截图可以看到，水分子在通道内由于空间的限制放弃了原有的氢键网状结构，取而代之的是单行或两行式的链式传输。当纳米通道中尺寸扩大时，这种中心聚集式的分布会逐渐向两侧聚集式分布转换。在这种传输方式下，水分子之间氢键的破坏和重组相对体相溶液更快、更易，因此其传输相对体相也会更迅速。

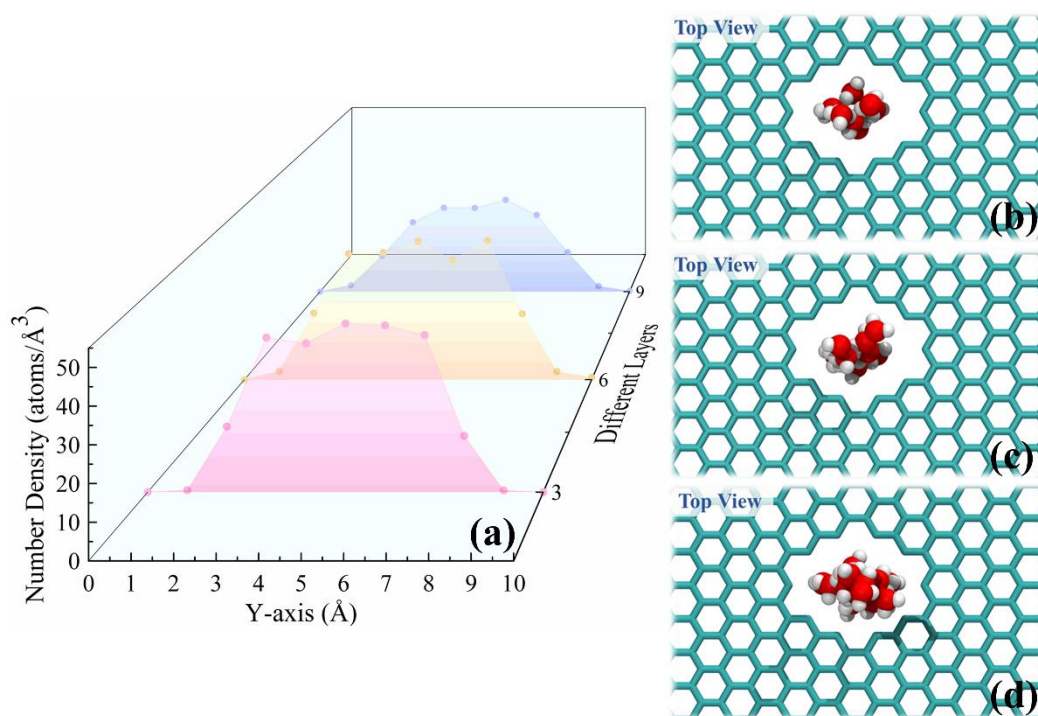


图 2-9 (a) 三至九层石墨烯堆叠纳米通道内水分子在 Y 方向的密度分布，(b-d) 为三至九层石墨烯堆叠纳米通道内水分子分布的正视图

Fig.2-9 (a) The density distribution of water molecules in Y-axis in three to nine layers of graphene stacked nanochannels, (b-d) the front views of the distribution of water molecules in three to nine layers of graphene stacked nanochannels

相比水分子的传输方式，离子的传输和形貌就显得较为复杂。由于通道壁面处的静电作用和范式作用离子在通道内的传输并非完全的单链形式。通过捕获离子在通道内的传输位置，可以得到离子在通道内的运动位点。图 2-10 中的三幅散点图展示了三层至九层纳米通道中离子的传输位点。其中，图上颜色的深浅意味着该点处离子出现几率的高

低。从图中可以很清晰地看出，离子的传输并非是单链传输，离子的传输位点也并不是固定单一的几个位点，并且随着通道长度的增加，离子的传输位点相应也会增多。之前，有研究团队模拟了碳纳米管中或其余纳米通道结构中水分子、离子的传输过程，研究结果表明，在特定的纳米通道中分子或者离子的传输方式都是偏向于“量子超流体式”的单链传输^[87]，单链传输的速度更快也更接近生物通道的传输方式。

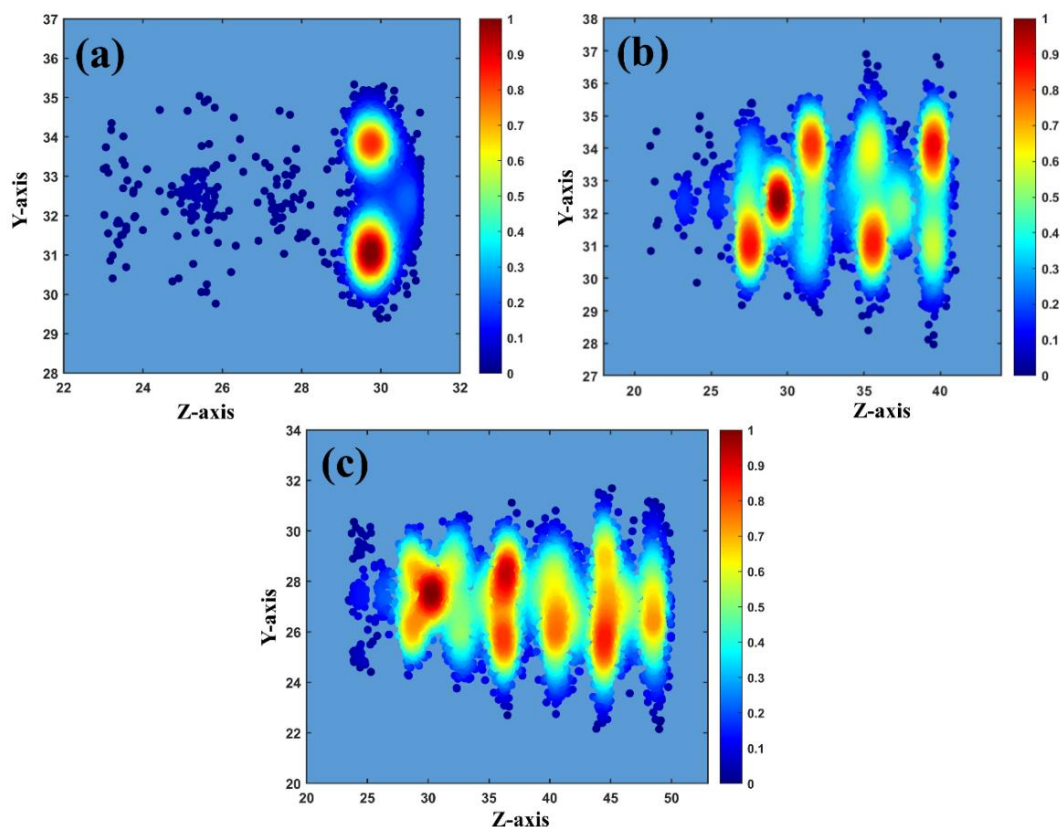


图 2-10 (a-c) 三至九层石墨烯堆叠通道中离子传输位点的散点图

Fig.2-10 (a-c) The scatter plots of ion transport sites in three to nine layer graphene stacked channels

在本文的纳米通道中，由于选用的纳米孔半径较大，所以离子在纳米通道内传输时并不是以“量子超流体”式的单链传输。但是，依旧可以观察到较快的传输速度。这是由于离子间斥力较大，离子会在较短时间内被排斥向前运动。所以，非单链式的传输也会因为静电排斥作用依旧保持高速传输模式。

此外，离子的传输模式一直都是研究的重点。在生物通道中，离子与离子之间的静电排斥作用使得离子可以快速被排斥传输，因此科研人员也称这种传输模式为“Coulomb knock-on”（库伦撞击模式）。除了“库伦撞击”模式以外，生物通道的柔韧性在离子进入到通道后也会紧密配合离子的输运，通过柔动加速离子的通过，这种柔动状态的传输模式也叫“软撞击”模式。在“软撞击”模式的运动过程中，会有部分水分子参与到

离子的输运过程。本文的三维纳米通道中可以观察到明显的“库伦撞击”模式，图 2-11 中展示出不同层数形成的通道在 $0.065 \text{ V/\text{Å}}$ 电场强度下“库伦撞击”模式的截图， K^+ 和 Na^+ 在传输中都存在此种撞击模式。每行图片从左至右依次展示了撞击的过程，当通道内存在离子时，后面进来的离子会迅速前进撞击原本存在的离子，从而使原本存在的离子快速传输至通道外。这样的传输速度很快，往往在几千飞秒内完成，而也正是这种传输模式造就了纳米通道中较高的离子流。

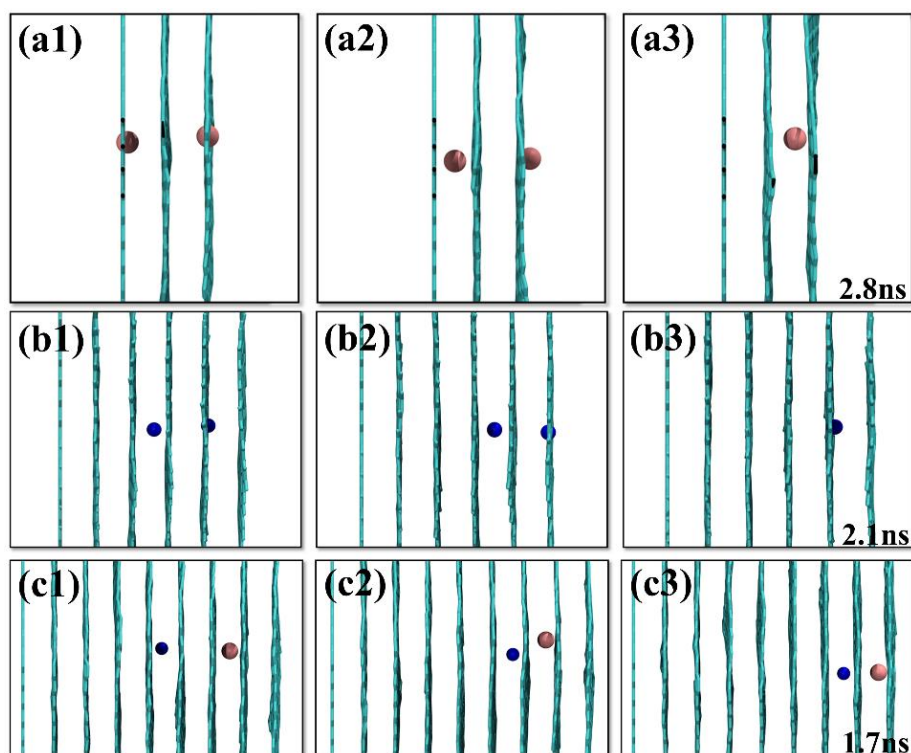


图 2-11 (a1-a3) 三层石墨烯堆叠纳米通道中 K^+ 传输模式，(b1-b3) 六层石墨烯堆叠纳米通道中 Na^+ 传输模式，(c1-c3) 九层石墨烯堆叠纳米通道中离子传输模式

Fig.2-11 (a1-a3) the transport model of K^+ in three-layer graphene stacked nanochannel, (b1-b3) the transport model of Na^+ in six-layer graphene stacked nanochannels, (c1-c3) ion transport mode in nine-layer graphene stacked nanochannel

在离子输运的过程中，其水合形貌发生了改变。虽然离子在运移过程中无法保持类似体相中完整的水合壳层，但是受限空间中的水合形貌也同样引起了我们的兴趣。

2.3.5 多层石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子水合结构研究

在图 2-12 中展示的是三层石墨烯堆叠纳米通道中的离子水合形貌。由于通道尺寸限制，假设离子在受限空间中最多形成六水合的结构，因此横坐标的上限设定在六水合，纵坐标则代表每种水合结构出现次数占总次数的百分比，以百分比数值大小来比较哪种水合结构为主导水合结构。可以看到，三层堆叠的通道中 Na^+ 和 K^+ 基本维持在一水合或

二水合的状态。由于三层堆叠的通道长度较短，所以离子在进入通道后迅速运输出通道，因此这个过程中离子的水合结构不明显，统计过程中可能也会因为通道较短存在一定的误差。而离子在六层石墨烯堆叠纳米通道中展现出的水合结构较为明显。

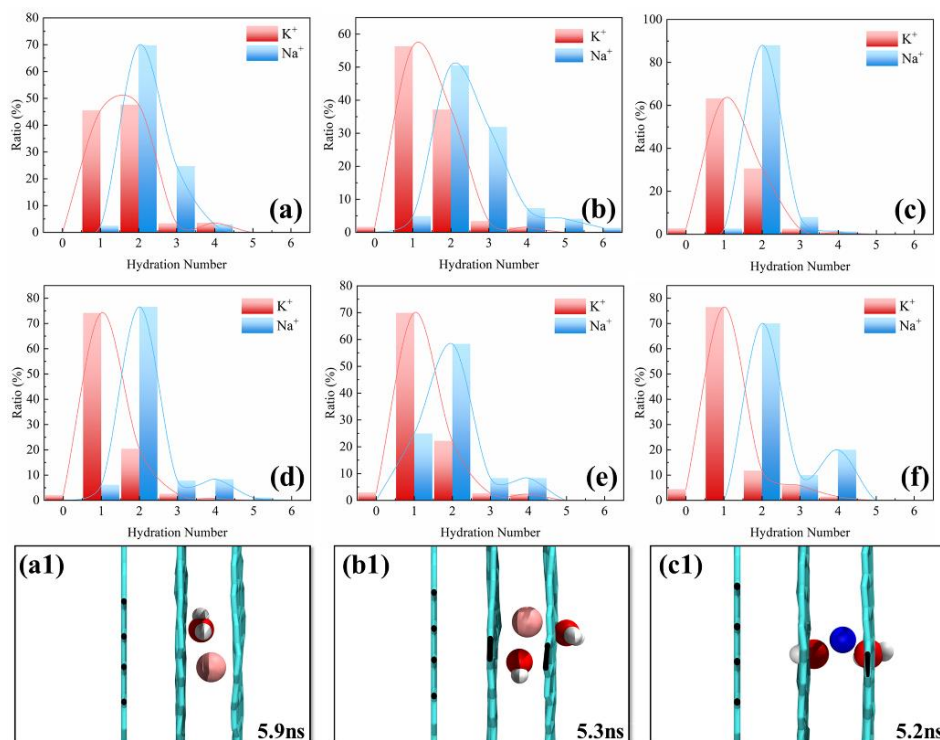


图 2-12 在 0.035 V/\AA - 0.085 V/\AA 下三层石墨烯堆叠纳米通道中离子的水合形貌：(a-f) K^+ 及 Na^+ 的水合形貌统计图 (a1-b1) K^+ 的一水合和二水合结构 (c1) Na^+ 的二水合结构

Fig.2-12 Hydration structure of ions in three-layer graphene stacked nanochannels under different electric field strengths: (a-f) statistics of the hydration structure of K^+ and Na^+ (a1-b1) monohydrate and dihydrate structures of K^+ (c1) the dihydrate structure of Na^+

如图 2-13 所示，随通道长度的增加， K^+ 和 Na^+ 的水合数都有所增加。这是由于通道长度增加以后，给予了离子更多的空间来运移同时也给予了水分子更多的空间来翻转、调整自己的位置。所以，在六层石墨烯堆叠纳米通道中， K^+ 以二水合结构和三水合结构为主，而 Na^+ 以三水合和四水合结构为主。图中也展示了离子的水合层，与体相相同的是离子周围的水分子都是产生了氧原子与离子相吸引的取向，这是由于离子与分子之间的库伦作用所引起的。而对于九层堆叠的石墨烯纳米通道， K^+ 三水合的比重会进一步增加， Na^+ 四水合的比重也会增加。这是因为，纳米通道增长后水分子有更多的空间来形成水合层（图 2-14）。相比于较短的三层堆叠通道，通道长度在增加后，离子的水合壳层中水分子的数目也有所增加。在之后的研究中发现，离子水合壳层对离子的传输会有一些影响，这部分在下一章中会详细解释说明。此章的统计结果表明，离子在通道中也是具备水合结构的，并且这种水合结构与体相有较大的区别，水分子的数量会大幅下

降，此种水合结构也被称为“亚水合结构”。

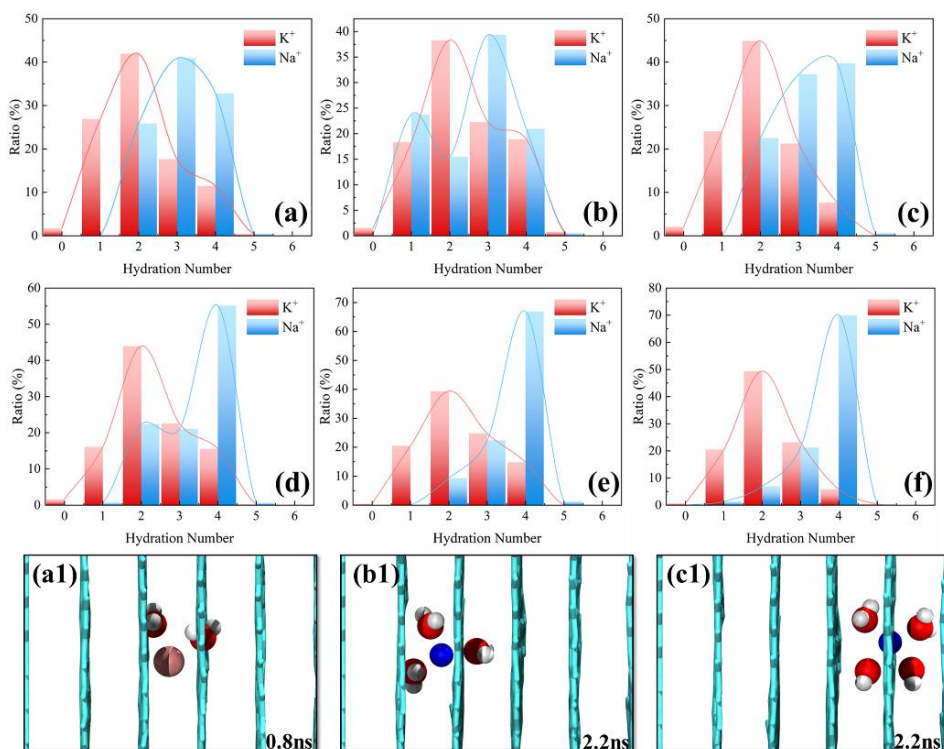


图 2-13 在 0.035 V/\AA - 0.085 V/\AA 下六层石墨烯堆叠纳米通道中离子的水合形貌：(a-f) K^+ 及 Na^+ 的水合形貌统计图 (a1) K^+ 的二水合结构 (b1-c1) Na^+ 的三水合和四水合结构

Fig.2-13 Hydration structure of ions in six-layer graphene stacked nanochannels under different electric field strengths: (a-f) statistics of the hydration structure of K^+ and Na^+ (a1) the dihydrate structure of K^+ (b1-c1) the trihydrate and tetrahydrate structure of Na^+

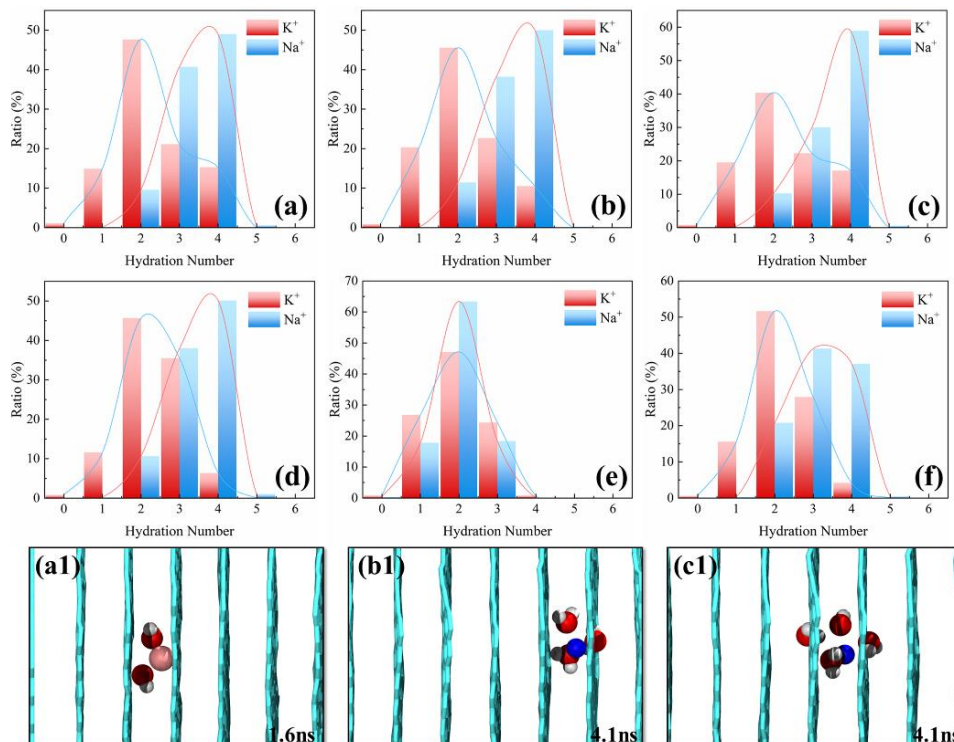


图 2-14 在 0.035 V/\AA - 0.085 V/\AA 下九层石墨烯堆叠纳米通道中离子的水合形貌：(a-f) K^+ 及 Na^+ 的水合形貌统计图，(a1) K^+ 的二水合结构，(b1-c1) Na^+ 的三水合和四水合结构

Fig.2-14 Hydration structure of ions in nine-layer graphene stacked nanochannels under different electric field strengths: (a-f) statistics of the hydration structure of K^+ and Na^+ , (a1) the dihydrate structure of K^+ , (b1-c1) the trihydrate and tetrahydrate structure of Na^+

2.4 本章小结

本章中，构建了体相混合溶液和不同层数石墨烯堆叠的纳米通道并采用全原子分子动力学模拟的方法研究了体相溶液中离子、水分子的形貌及纳米通道中离子、水分子传输特征。

首先，计算了体相溶液中离子及水分子的结构特征，随后的量子化学计算表明 Na^+ 水合壳层比 K^+ 更加稳定。随后，探究了不同长度的纳米通道内离子和水分子的传输及分离性。分别对单层石墨烯纳米孔及多层石墨烯堆叠纳米通道中离子的传输行为进行了分子模拟研究。单层纳米孔计算的结果表明， Na^+ 及 K^+ 在跨越单层石墨烯纳米孔时都会伴随着水合壳层中水分子的脱除与重排，而较为稳定的 Na^+ 水合结构在脱水过程中需要的能量相对 K^+ 更多， K^+ 及 Na^+ 跨膜能垒结果也表明，在相同尺寸的纳米孔中 K^+ 相对于 Na^+ 更易进入。

随后，针对不同层数石墨烯堆叠的纳米通道内钾/钠离子的分离性能进行了研究。结果表明，随着堆叠层数的增加，通道对钾/钠离子的分离性能会逐渐增强。本文认为离子在通道内的传输也可看成逐层跨膜的过程，跨膜层数的增加会逐渐拉大两种离子跨膜时的能量差，也会提高离子传输过程中的能量损耗，因此会造成分离比的提升。

最后，针对多层石墨烯堆叠的纳米通道内离子及水分子的传输特性进行探究。对纳米通道中离子及水分子的传输行为做了详细分析，受纳米空间的影响，水分子的传输方式从体相中的网络结构转变为链状结构而离子则是以“库伦”撞击的方式在通道内超快速传输。此外还发现，由于通道孔壁的库伦作用和范德瓦耳斯作用，离子在传输过程中倾向于以双链或单链的方式传输。纳米受限空间也对离子的水合结构产生了一定的影响，随着纳米通道的增长水合结构也越发趋于明显和完整。

第三章 羰基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子输运及分离性研究

3.1 引言

钾离子生物通道具有一定的长度，且通道内部有六个传输位点（ S_0-S_5 ）。这六个传输位点是由氨基酸中的羰基所提供，在通道输运钾离子时起到至关重要的作用。传输位点可以在离子输运的过程中捕获、释放离子，更是整个输运过程的“中转站”。

在上章节中，采用分子动力学模拟的方法研究不同长度石墨烯堆叠纳米通道内钾/钠离子的输运行为。模拟结果表明，纳米通道的长度在研究纳米流体输运行为时有一定的影响，如果通道长度太长离子会长时间无法通过，若通道太短，则通道无法展现出有效分离性。此外，钾离子通道的内壁并不是完全裸露的碳原子，它存在六个带有羰基的传输位点。因此为了模拟更加真实环境下的离子通道，且更为深入的研究钾/钠离子的分离机制，本章选取六层石墨烯堆叠纳米通道来进一步研究。同时，在石墨烯纳米孔的边缘修饰四个羰基结构，四个羰基结构两两相对。本章采用这种类似的“羰基圆环”模拟生物钾离子通道中的“静电圆环”并分析此纳米通道对离子的分离性。

3.2 模型及模拟方法

3.2.1 模型构建

本章依旧采用分子动力学模拟的方法。图 3-1 (a) 中，展示了单个带有羰基修饰的六边形石墨烯片层。在单个石墨烯片层的中间，选取与上章相同的石墨烯纳米孔并在石墨烯纳米孔的周围修饰四个羰基基团。羰基基团的位置与生物钾离子通道内的结合位点相一致，此种羰基包围的类“静电圆环”结构在之前的模拟工作中有所研究。改性纳米孔的直径约为 6.5 \AA ，将六个六边形石墨烯片堆叠形成一个长度约为 17 \AA 的纳米通道（图 3-1 (b)）。随后，将羰基化多层石墨烯纳米通道放入总离子浓度为 0.1 mol/L 的混合溶液（ KCl 和 NaCl ）中间（图 3-1）。整个溶液盒子使用 Materials Studio 建立，溶液盒子的大小为 $70 \times 65 \times 55 \text{ \AA}^3$ 。

在模拟过程中，将最左侧的石墨烯纳米片固定，使纳米通道保持在整个溶液盒子的中间。除此之外，所有羰基和其余的石墨烯纳米片均可自由移动。在模拟过程中，石墨烯纳米片之间的纳米孔会有部分错位，这取决于相邻纳米片层之间的平移和旋转。此外，相邻石墨烯纳米片之间的强范德华（vdW）耦合作用将使自由堆叠的石墨烯片围绕其平

衡位置略微振动。

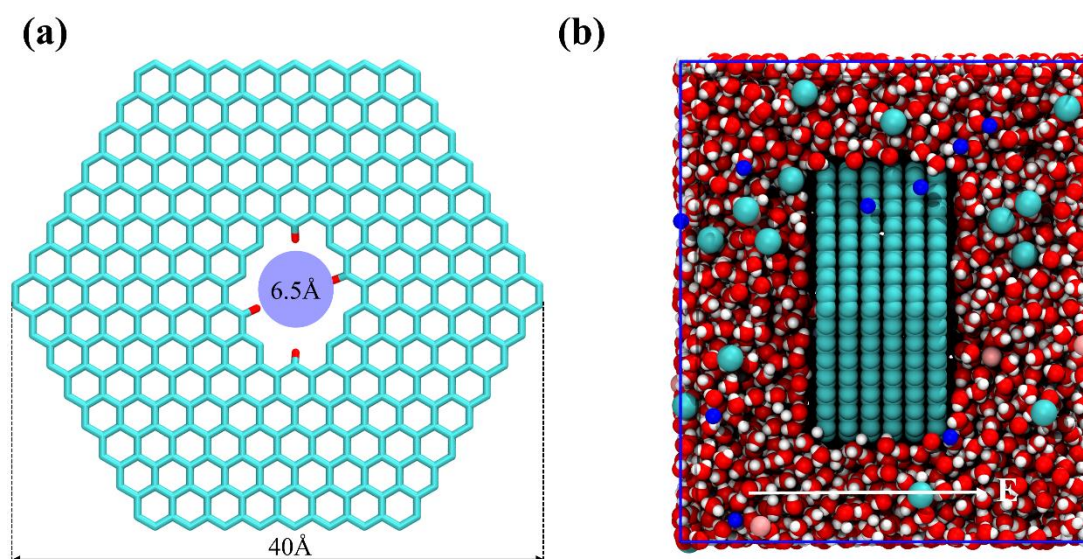


图 3-1 (a) 单层羰基化石墨烯纳米片, (b) 溶液盒子, 中间部分是六层羰基化石墨烯纳米片堆叠形成的纳米通道, 蓝色和粉色小球代表 Na⁺和 K⁺、大的青色小球代表 Cl⁻、红色和白色小球代表 O 和 H

Fig.3-1 (a) Single-layer carbonylated graphene nanosheet, (b) the box used in molecular dynamics simulation, the middle part is a nanochannel formed by stacking six carbonylated graphene nanosheets, the blue and pink balls represent Na⁺ and K⁺, the big cyan balls represent Cl⁻, and the red and white balls represent O and H

3.2.2 模拟参数设置

本章模拟中, 针对溶液中的离子采用 CHARMM27 力场、针对溶液中水分子采用 TIP3P 水模型。石墨烯上 sp² 杂化碳-碳 Lennard-Jones (LJ) 参数为 $\sigma_{cc}=3.9848 \text{ \AA}$ 和 $\epsilon_{cc}=0.0700 \text{ kcal/mol}$ 。模拟中其余 LJ 参数是从参考文献及使用 Lorentz-Berthelot 规则获得。本章中使用的力场和水模型已被证明可以有效地描述石墨烯、水和离子之间的相互作用 (在表 4-1 中展示了所有的原子参数)。随后, 使用 Large-scale Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 软件来进行分子动力学模拟, 模拟过后使用 VMD 可视化软件观看轨迹。范德华(vdW)耦合的截断半径设置为 12。采用粒子-粒子-粒子-网格法(PPPM)来处理长距离静电相互作用。整个模拟是在 NVT 系综中以 2 fs 的时间步长在 T = 298 K 下进行。模拟中提供不同的电场大小作为离子的驱动力, 每个系统的模拟时间均为 11 ns, 最后 10 ns 用于数据分析, 模拟过程中每隔 4 ps 进行一次数据收集。本章中涉及到部分量子化学计算, 所有的瞬时结合能都是由 Materials Studio 中的 CASTEP 模块计算得到。选择超软赝势和广义梯度近似 (GGA) 中 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的交换泛函来优化水分子和离子的结构, 平面波截断能设置为 500 eV。为了进行几何优化,

石墨烯上的碳原子及离子是固定的，其余部分不固定。经过优化，所有原子上的力均小于 0.01 eV/\AA ，总能量收敛的标准为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 。

表 3-1 动力学模拟中原子的 LJ 参数
Table 3-1 The LJ parameters for simulation model

元素名称	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
C (C=O)	0.1050	3.7500
O (C=O)	0.2100	2.9600
C (sp^2)	0.0700	3.9848
Hw	0.0460	0.4000
Ow	0.1521	3.1507
Na	0.0469	2.8215
K	0.0870	3.5275
Cl	0.1500	5.5400

本章中，为了估计不同离子通过纳米通道的能垒，分析了离子跨膜的平均力势 (PMF)。本文中 PMF 计算方法是：沿着纳米通道的中心将反应坐标划分为 25 个 1 \AA 宽度的窗口，以谐波约束的形式约束离子的位移，约束力常数为 $k = 5 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^2)$ ，每个窗口运行 2 ns。计算结束后，采用加权直方图分析方法 (WHAM) 来重建 PMF，并采用 WHAM 算法 (将 num MC 设置为 5) 执行 Monte Carlo bootstrap 错误分析以确认窗口具有适当的重叠。

3.3 结果与讨论

3.3.1 羰基化石墨烯纳米通道的结构特性及分离特性研究

首先，对构建的羰基化多层石墨烯纳米通道施加不同的电场力，并进行分子动力学模拟。由于石墨烯纳米孔处修饰有带负电荷的羰基，因此羰基化的石墨烯纳米孔只能选择迁移带正电荷的离子。在模拟中，只有 K^+ 和 Na^+ 可以通过石墨烯纳米通道。图 3-2 中展示了六层羰基化石墨烯片堆叠形成的纳米通道中 K^+ 和 Na^+ 的离子流及离子分离比。从图中可以看到，随着电场强度的增加两种离子的离子流都有明显增大的趋势。这是由于较大的电场使得离子进入通道的可能性提高，在更大的场强作用下离子在通道中的迁移驱动力更大。此外，随电场强度的增加 K^+ 与 Na^+ 的分离比展现出先增高后降低的趋势，

从 0.035 V/\AA 至 0.065 V/\AA 分离比不断增加并在电场强度为 0.065 V/\AA 时达到顶峰。而当电场强度继续增加时，两种离子的分离比逐渐下降。因此，在本文所设计的纳米通道中可以观察到明显的电压门控离子分离。

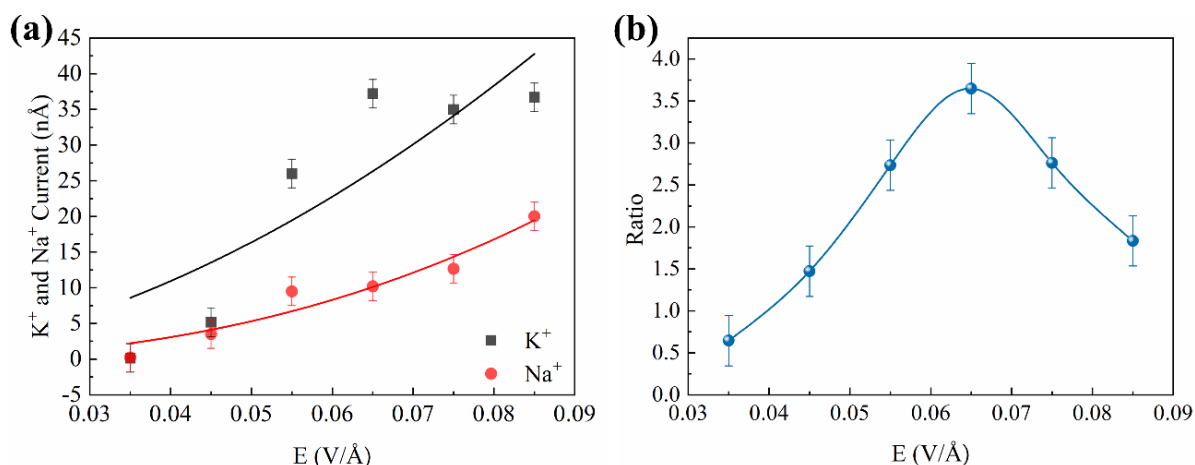


图 3-2 (a) 在不同电场强度下 K^+ 和 Na^+ 的离子流大小，(b) 在不同电场强度下 K^+ 和 Na^+ 的分离比 (K^+/Na^+)

Fig.3-2 (a) The ionic currents of K^+ and Na^+ under different electric field strengths, (b) the separation ratio of K^+ and Na^+ under different electric field strengths (K^+/Na^+)

采用纳米通道内两种离子传输的平均力势 (PMF) 大小来估算 K^+ 和 Na^+ 通过羰基化石墨烯纳米通道的势垒。从图 3-3 (a) 中的 PMF 曲线 (图中彩虹柱为通道的中心位置) 可以看出, Na^+ 在进入通道时的能垒 ($Z \approx 8 \text{ \AA}$) 大于 K^+ 。在生物通道中也存在类似的能垒差异, 由此, 可以推断出不同纳米通道中离子的选择性主要来自离子进入通道时的能垒差异。之前的研究表明, Na^+ 的离子半径和水合离子半径分别为 1.17 和 3.58 \AA , K^+ 的离子半径和水合离子半径分别为 1.49 和 3.31 \AA , 而本文构建的羰基化石墨烯纳米通道的半径为 3.325 \AA 。因此, 水合离子在进入通道时同样伴随着脱水行为的发生, 脱水过程的能量损耗会导致在第一个石墨烯薄片附近形成高能垒。此外, 可以观察到 Na^+ 进入通道时存在较大的能垒, 这是由于 Na^+ 的水合半径较小且其与水的结合能高于 K^+ 。但是当电场驱动力足够大的时候, 两种离子在入口处的能垒差异逐渐被削弱, 因此也会出现图 3-2 (b) 中 K^+/Na^+ 的分离比先增大后减小的情况。在更高的电场强度下, 两种离子均可轻松脱去水合分子并实现离子跨膜并无任何分离性展现。倘若电场力非常小, 则所有的 K^+ 和 Na^+ 都难以进入孔中, 通道此时无分离性能。由于 K^+ 的水合能力较弱, 因此 K^+ 的离子流随着电场强度的增加变化更为明显。

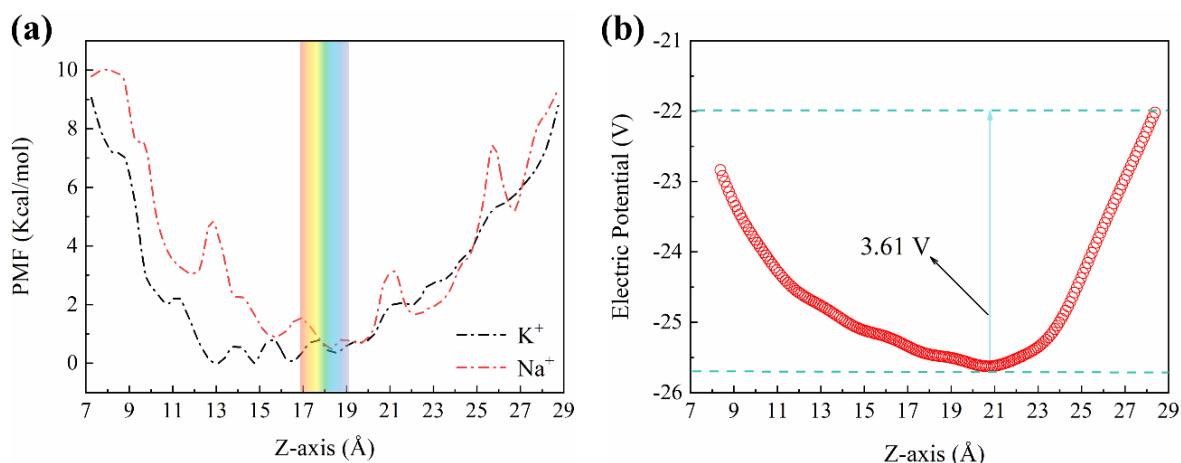


图 3-3 (a) K^+ 和 Na^+ 跨越羰基化石墨烯纳米通道的势垒曲线 (PMF), (b) 羰基化石墨烯纳米通道的电势曲线

Fig.3-3 (a) The potential of mean force (PMF) of K^+ and Na^+ across the carbonylated graphene nanochannel, (b) potential curve of the carbonylated graphene nanochannel

在 K^+ 或 Na^+ 通过脱水进入通道之后, 能垒首先发生了降低 ($10 \text{ \AA} < Z < 20 \text{ \AA}$), 在到达通道中心点以后能垒开始逐渐的增加 ($20 \text{ \AA} < Z < 30 \text{ \AA}$), 出现这种现象与通道天然的结构性质有关。随后计算了通道的电势分布图, 该电势分布图是通过石墨烯薄片中的电荷沿着通道的中心轴的静电势积分来计算的, 计算出的电势分布如图 3-3 (b) 所示。可极化的石墨烯薄片及羰基化的官能团会使得通道呈现负电势, 且低电势和高电势点有 3.61 V 的电势差, 这种电势差可以用来捕获、限制离子。通道入口到中心部分的电势呈下降趋势, 这有利于通道捕获离子。随后, 电势呈上升趋势, 这意味着带有正电的离子必须具有较大的驱动力才能克服较大的能垒, 并从通道的负电势阱中逸出。这个结果与 PMF 曲线结果相吻合, 这表明通道呈现出“先下降后上升”的离子捕获及输运特征。

3.3.2 羰基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子水合结构研究

在计算和分析了纳米通道本身的结构后, 便聚焦于纳米通道中离子的输运及分离特性。首先, 观察到在进入纳米通道前虽然离子会脱去部分水分子, 但是在纳米通道中离子依旧是以水合离子的形式存在。于是计算并统计了在不同电场强度下纳米通道中离子的水合结构。统计方法与上章节方法相同, 在这里不再详细描述。通过计算统计发现, 在羰基化石墨烯纳米片堆叠形成的纳米通道中两种离子都存在着水合结构。图 3-4 中展示的是 K^+ 的水合结构统计结果, 图中可以看到 K^+ 的水合数目最多可以达到四水合。相比在无修饰纳米通道中的水合结构, 由于修饰羰基过后纳米通道的尺寸缩减, 离子周围水分子能够占据的空间也同样减少。此外, 还观察到随着电场强度的增加, K^+ 的水合结构也会发生微小的变化。在低电场强度下, K^+ 的水合结构倾向于二水合结构并且二水合

结构的比重非常高。但是，随着电场强度的增加， K^+ 二水合结构比重逐渐下降三水合比重逐渐上升，并且在高电场强度下， K^+ 的水合结构也转变为三水合结构为主。反观 Na^+ 的水合结构，如图 3-5 所示， Na^+ 的水合结构变化并不明显，它最高可达到四水合结构

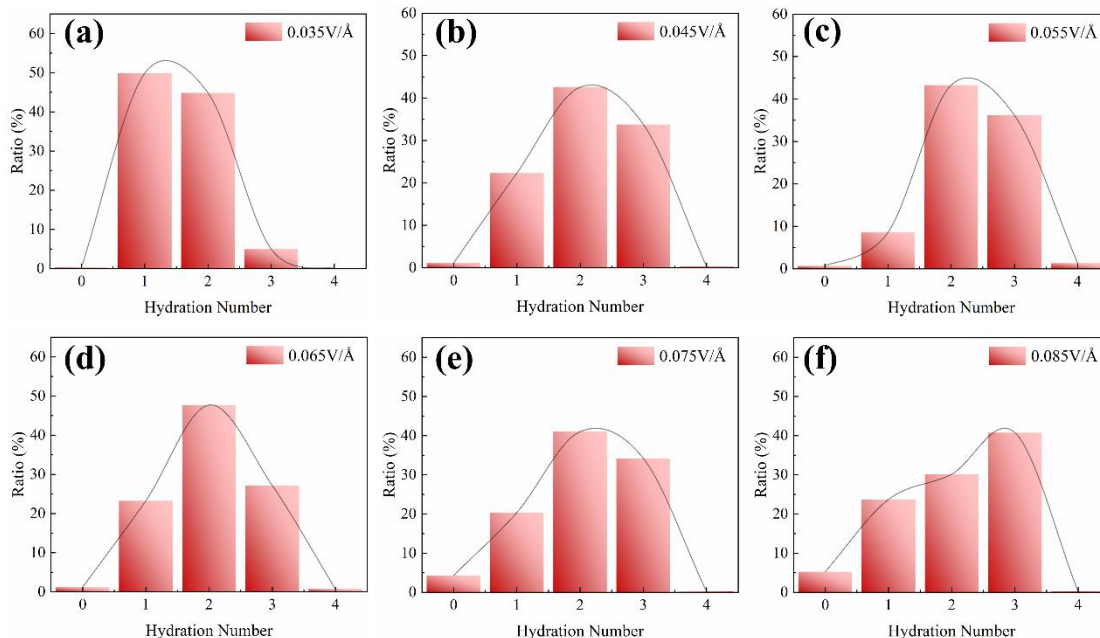


图 3-4 羧基化石墨烯纳米通道内 K^+ 在不同电场强度下的水合结构统计图

Fig.3-4 Statistical graph of the hydration structure of K^+ in carbonylated graphene stacked nanochannel under different electric field intensities

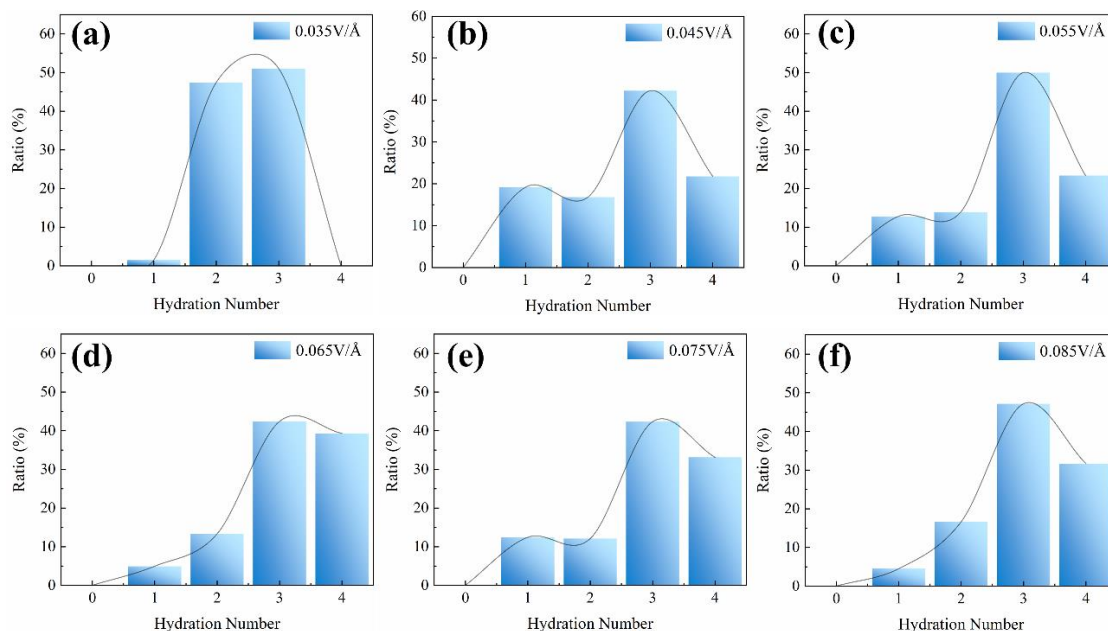


图 3-5 羧基化石墨烯纳米通道内 Na^+ 在不同电场强度下的水合结构统计图

Fig.3-5 Statistical graph of the hydration structure of Na^+ in carbonylated graphene stacked nanochannel under different electric field intensities

并且四水合结构的存在几率比 K^+ 要高很多。但是在不同电场强度下, Na^+ 都是以三水合结构为主。随着电场强度的增大, 三水合结构的占比也会有略微的增加。这与上章中计算的结合能和水合结构有关, Na^+ 的半径较小从而给予了水分子更多的接触机会, 因此在同样的纳米受限空间中 Na^+ 的水合数目相对于 K^+ 更多并且结合更加稳定。

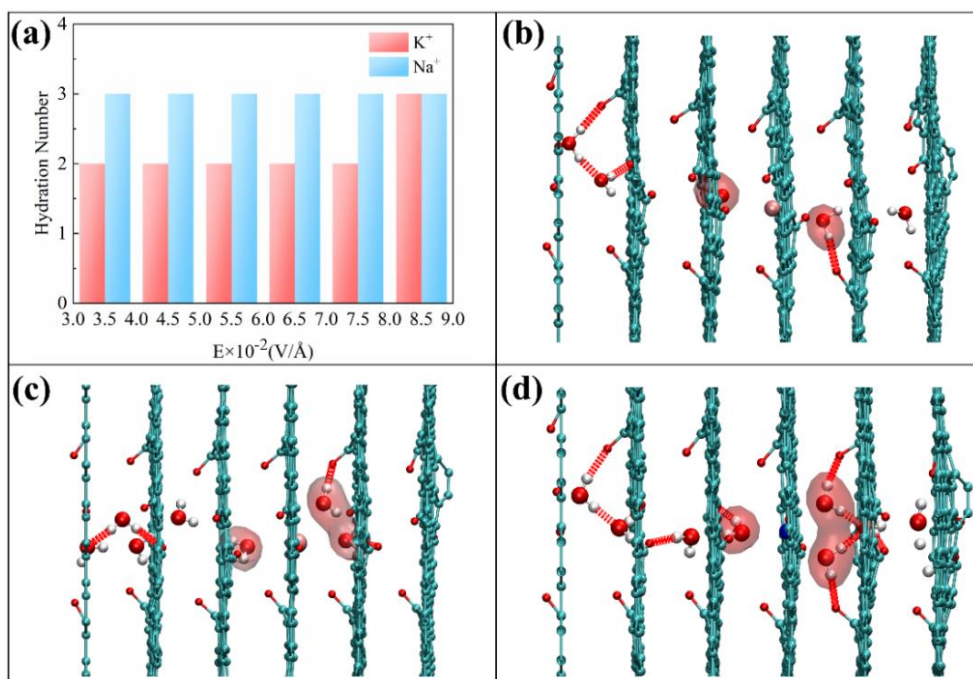


图 3-6 (a) 在不同电场强度下两种离子的水合结构汇总, (b) K^+ 的二水合结构示意图, (c) K^+ 的三水合示意图, (d) Na^+ 的三水合结构示意图 (图中红色的圆圈代表氢键)

Fig.3-6 (a) Summary of hydration structures of two ions under different electric field strengths, (b) the structure of K^+ in dihydrate, (c) the structure of K^+ in trihydrate, (d) the structure of Na^+ in trihydrate (The red circles represent hydrogen bond)

因此, 统计结果表明离子在受限空间中确实是以水合结构存在并且离子的水合结构会随着模拟的时间发生改变。上章计算表明, Na^+ 的水合结构相对 K^+ 而言更加稳定并且水合数目也更多。在本章羰基化石墨烯纳米通道中, 水合结构也是有类似的情况。图 3-6 统计了 K^+ 及 Na^+ 在不同电场强度下的主要水合结构及水合结构示意图。可以很明显的观察到, Na^+ 的水合形式较为稳定, 一直保持三水合结构为主要的水合形式。而 K^+ 却不同, K^+ 在高电场下水合形式会发生改变, 由原来的二水合形式转变为三水合形式。图 3-4 及图 3-5 中也可以看到, K^+ 三水合结构占比随电场增大在逐渐增加。此外, 图中也清晰地标注了通道内部水分子与周围羰基之间的氢键 (红色圆圈部分), 这种氢键的存在可以降低通道对离子的限制同时也会阻碍水合离子在通道中的运输, 这一部分将在下一小节详细描述。

3.3.3 羧基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子水合结构对传输的影响

通过上一小节的计算发现，在羧基化石墨烯纳米通道内离子确实以水合离子的形式存在而并不是裸露的纯离子状态，并且两种离子的水合结构也存在着差异。在 2018 年时，Jiang 研究团队通过“从头算”的计算方式探究了不同水合结构的 Na^+ 在 NaCl 晶体 $\langle 001 \rangle$ 晶面的传输特性^[88]。通过计算传输路径上每一步的能量变化发现，不同的水合结构确实会对离子传输产生影响并提出了一种“亚稳态”水合结构有利于离子传输的概念。

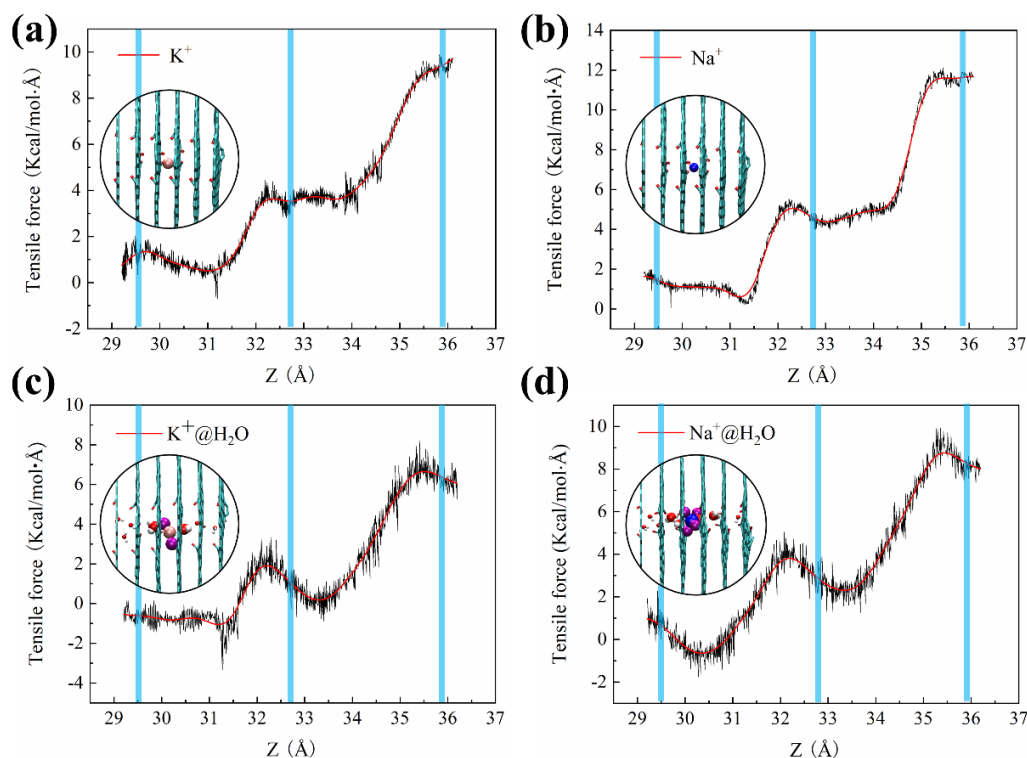


图 3-7 (a-b) 无水合裸露 K^+ 及 Na^+ 跨膜过程的弹簧力变化 (c-d) 一水合 K^+ 及 Na^+ 跨膜过程的弹簧力变化

Fig.3-7 The forces to pull the K^+ and Na^+ out of the channel without water molecule (a and b) and with water molecule (c and d)

Jiang 的工作给予了本文新的启发，在羧基化石墨烯纳米通道内是否也会有这样一种离子传输特性。随后，针对裸露离子和水合离子进行了通道内传输的弹簧力计算。由于通道是一种对称的结构并且对离子有较强的捕获作用，因此将离子放置在通道中间并给与其一个弹簧变力将其拉出通道，此过程中计算每一步的拉力大小。为了表征水合结构的影响，本文分别计算了裸露离子和一至三水合结构离子跨膜的拉力变化。图 3-7 中展示了裸露离子及一水合结构下离子的跨膜力变化，从图中可以看出，两种离子不论是裸露还是水合状态在运动出通道的过程中弹簧力都是不断增大的，并且 Na^+ 跨膜需要的力比 K^+ 要高一些。这与之前计算的 PMF 结果相一致， Na^+ 跨越通道过程所需的能垒要

比 K^+ 高。此外，裸露离子弹簧力大小与水合离子的弹簧力大小结果相对比也表明，在有水分子存在的情况下，水分子可以略微降低通道对离子的“捕获”效应。水分子在离子周围的存在形成了一种类似“静电屏蔽”层的结构，这种结构可以略微的降低通道内部势阱对离子的限制从而使得离子传输出通道变得相对更加容易。

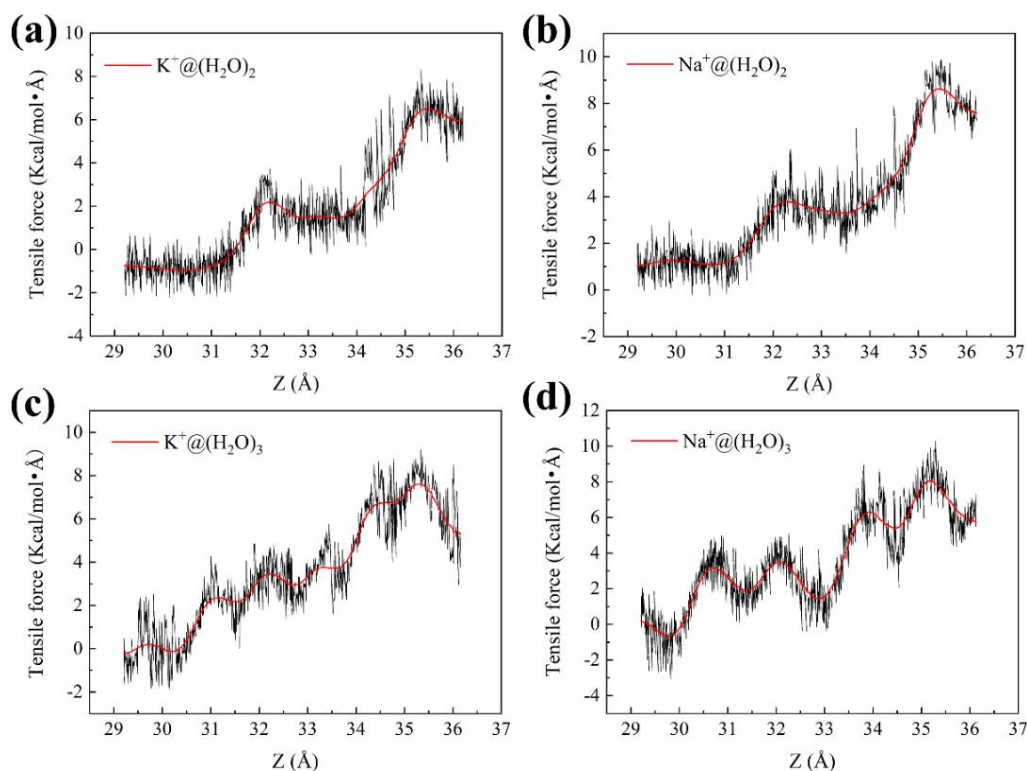


图 3-8 (a-b) 二水合 K^+ 及 Na^+ 跨膜过程的弹簧力变化，(c-d) 三水合 K^+ 及 Na^+ 跨膜过程的弹簧力变化

Fig.3-8 The forces to pull the different ions ((a-b) K^+ and (c-d) Na^+) out of the channel with two or three water molecules around them, respectively

但是，这种屏蔽效应并不会一直存在。随后的二水合和三水合结构下离子跨膜弹簧力计算表明，二水合及三水合结构的两种离子跨越通道的弹簧力大小相对裸露离子而言依旧较低（图 3-8）。同时也观察到，随着离子周围水分子数目的增加，弹簧力大小并不是保持不变而是有了略微的增大及更多的波动。这可能是因为周围水分子数目增多后，水分子上的氢与通道孔壁上的羰基之间形成了氢键。在传输的过程中，水合离子伴随着氢键的破坏与重组，这个过程需要消耗部分能量并且氢键数目越多需要消耗的能量也就越大。在图 3-6 中展示出水合离子与羰基之间的氢键结构示意图，水合数目增加意味着其与周围水分子或羰基形成氢键的数目会越多。因此，水合结构中水分子的存在一方面可以帮助离子减弱通道的“屏蔽作用”，但水合数目的增加又会拖曳水合结构在通道中的输运。

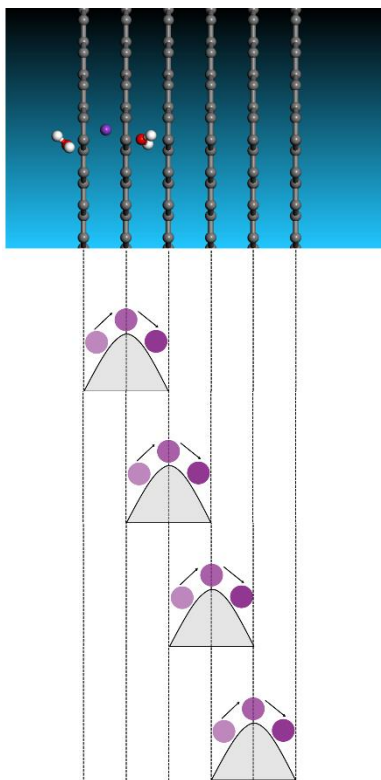


图 3-9 二水合 K^+ 结构在羰基化石墨烯纳米通道内的层层跨膜示意图

Fig.3-9 The four transmembrane processes for ion transport in our model system

综上计算结果严格说明了在纳米受限空间中离子依旧是以水合结构存在并且水合结构存在随着时间的改变也会发生相应的变化。统计结果表明在受限空间中 K^+ 倾向以二水合为主并在高电场下转换为三水合结构而 Na^+ 倾向以三水合为主，在这种特定水合结构下离子跨膜过程中伴随着能量的消耗。在之前的计算中发现，离子在通道内的输运可以表征为层层跨膜的一个过程（图 3-9 所示），每跨越一层膜便会有部分能量的损耗。

水合结构的变化会导致离子跨膜时能量的改变。因此，为了定量描述水合结构与离子迁移能力之间的关系，采用 MS 软件中 CASTEP 模块进一步分析了离子与水的结合能量和离子迁移过程中跨膜能量的耗损。图 3-10 中展示了不同水合离子跨膜过程的示意图、跨膜能量损耗及瞬时结合能。由图 3-10 (b) 可以看出，在二水合的状态下， K^+ 与水分子之间的结合能比三水合弱，但是三水合 K^+ 仍然低于三水合 Na^+ 。这种弱的水合能力使水合离子周围的水分子更容易（消耗更少的能量）调整其构型以适应离子传输过程中的通道结构，而越稳定的水合结构在跨膜时要消耗的能量也会越高。因此，水合离子迁移过程中三水合 Na^+ 相对其他水合离子更难。同时，图 3-4 也表明，在小电场（ 0.065 V/\AA ）下二水合 K^+ 占有最高的比例，这将导致其在多层石墨烯纳米通道中的快速迁移并随之产生高 K^+/Na^+ 分离比。此外，进一步探讨了水合离子传输过程中离子与水分子结合

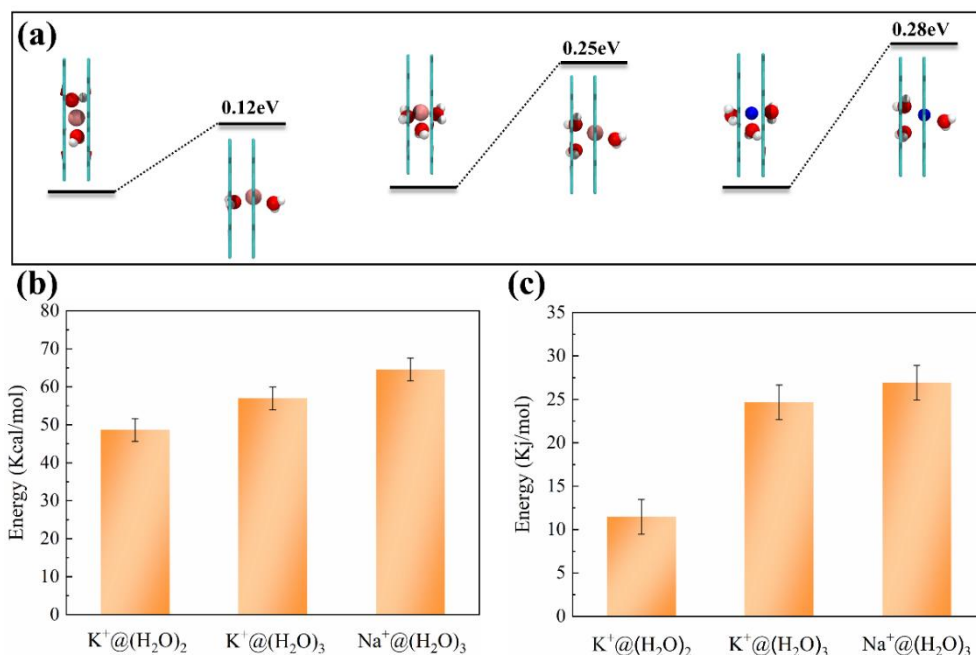


图 3-10 (a) 二水合 K^+ 、三水合 K^+ 及三水合 Na^+ 的跨膜结构示意图, (b) 二水合 K^+ 、三水合 K^+ 及三水合 Na^+ 的瞬时结合能, (c) 二水合 K^+ 、三水合 K^+ 及三水合 Na^+ 的跨膜能量损耗

Fig.3-10 (a) Schematic diagram of the transmembrane structure of K^+ in dihydrate, K^+ in trihydrate and Na^+ in trihydrate, (b) the binding energy between K^+/Na^+ ions and water molecules (cation $@(H_2O)_n$), (c) the changes of the energy during ion transport in the multilayer graphene nanopore

能量的变化。可以看出, 亚稳态二水合 K^+ 具有最低的跨膜能, 这与之前计算出的水合结构稳定性一致。但是, 三水合 K^+ 和 Na^+ 的跨膜能彼此接近并且大于二水合 K^+ , 这是由于它们稳定的水合结构及相对较困难的离子迁移过程。较多的水分子可能会和通道壁上羰基形成氢键从而阻碍离子的前进, 这与之前的猜想结果相一致。

3.3.4 羰基化石墨烯纳米通道内钾/钠离子的输运行为研究

在本章节的最后, 探究了两种离子在纳米通道中的输运行为。首先, 分析了离子在纳米通道中的传输位点。在修饰了羰基基团后, 纳米通道的尺寸发生了改变, 相比于无修饰结构, 羰基化纳米通道尺寸有部分减小。因此, 在较小的纳米通道中离子的传输倾向于直链式传输 (图 3-11)。此外, 根据电场强度的变化, 本文观察到两种离子传输模式。如图 3-12 (a) 所示, 在电场强度较高时, 振动的石墨烯薄片与电场力相耦合, 使得离子克服纳米通道的静电捕获效应直接通过纳米通道。本文称这种传输模式为“自驱动”模式, 这种“自驱动”模式在高电场强度下较易观察到。此外, 在不同电场强度下都存在着另一种离子传输模式。由于纳米通道的静电捕获效应 (图 3-3), 离子在低电场强度下很难靠自身顺利通过通道。

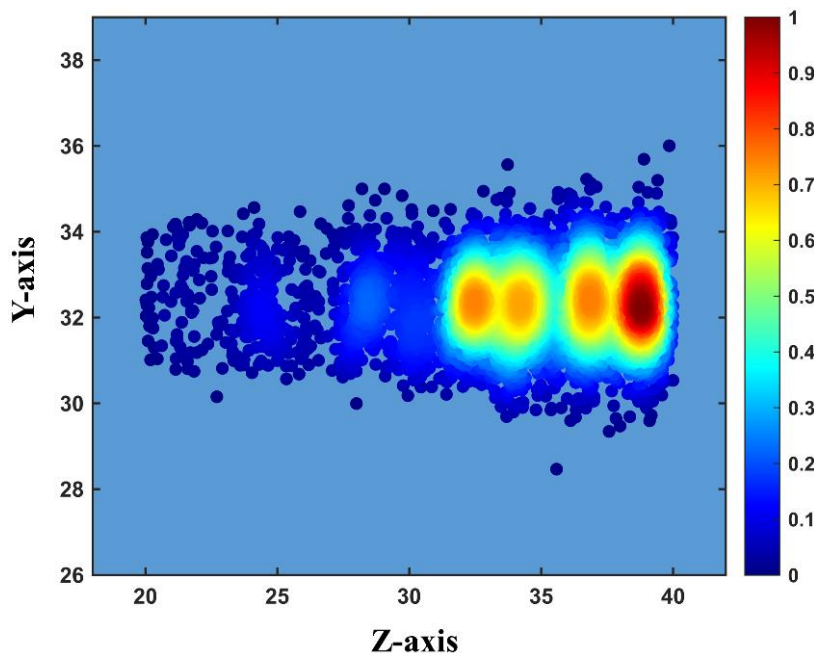


图 3-11 K^+ 和 Na^+ 在羰基化石墨烯纳米通道内传输位点的散点图
Fig.3-11 The scatter plots of ion transport sites in nanochannel

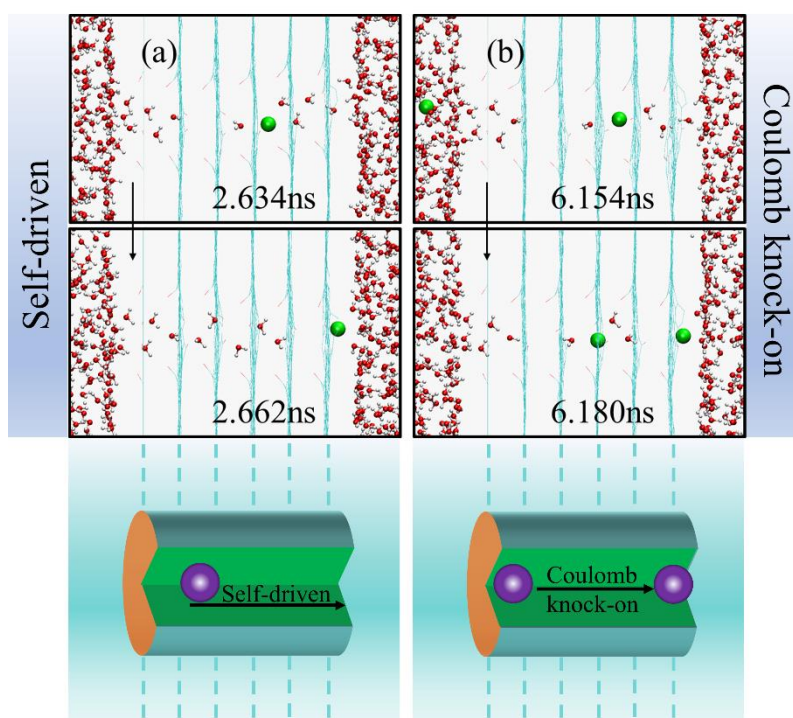


图 3-12 绿球代表 K^+ 和 Na^+ ，离子通过纳米通道传输的两种模式：（a）自驱动传输模式，（b）库仑撞击模式，模型下面的图片分别是两种传输模式的示意图

Fig.3-12 Green balls represent both K^+ and Na^+ , two modes of ions transport through the nanochannel: (a) a self-driven transport model, (b) a Coulomb knock-on model, the picture below the model is the schematic diagram of the two transport modes, respectively

如图 3-12（b）所示，当另一个离子进入通道时，被捕获的离子可能会由于捕获离

子与进入离子之间的静电排斥力而迅速被排斥出通道。此种传输模式与生物通道中“Coulomb knock-on”传输模式相类似，本文称其为“库仑撞击”模式。这两种传输模式在通道内都可以观察到，相比之下，“库仑撞击”模式下离子的传输速度会更快。在生物通道中，离子的传输也存在着这样不同的传输模式从而使得离子快速传输出通道。

3.4 本章小结

本章构建了羰基化石墨烯纳米通道。采用分子动力学模拟的方法将此纳米通道放置在钾/钠离子混合溶液中，并在通道内施加强度不同的电场来分析纳米通道对钾/钠离子的分离性及离子在通道内的输运行为。

计算结果表明该通道可以实现电压门控的 K^+/Na^+ 分离。通过计算离子迁移的势垒发现，该纳米通道对两种离子有天然的分离子性能。纳米通道存在的势阱对带有正电的离子具有较强的捕获性能，通过对离子运动过程中水合结构分析发现，离子在进入通道之前，需要先原有的水合结构中脱除部分水分子，同时其余水分子会发生翻转以适应通道的尺寸。

此外，通过计算和统计离子在纳米通道内的水合结构发现，离子在跨膜过程中依旧保持一定的水合结构。在通道内，离子周围存在的水分子可能会产生静电“屏蔽效应”，这种“屏蔽效应”会削弱离子与羰基化石墨烯通道之间的相互作用，从而有助于离子摆脱孔道对其的捕获和限制。量化计算结果表明，二水合 K^+ 有利于其在通道内的输运。在 0.065 V/\AA 的电场下 K^+ 具有较高的二水合结构占比，这使得 K^+ 的离子流远高于钠离子并产生较高的分离比。最后，本章还观察到两种离子传输模式，分别为“自驱动”模式和“库仑撞击”模式。两种模式的存在都有利于离子在通道内的传输，而若要在实验中获得能够进行钾/钠离子分离的器件，核心就是控制纳米器件的孔径从而控制纳米通道内离子的水合结构从而实现分离。因此，本章所设计的羰基化多层石墨烯纳米通道为后续灵敏的离子传感器、纳米反应器和用于 Na^+/K^+ 分离的新型纳米过滤装置提供了一个新颖的思路。

第四章 GO-SDESM 纳米通道分离 CO₂ 的机理研究

4.1 引言

CO₂ 的捕获和封存是应对全球温室效应的重要工业手段。其中，膜分离是分离捕获 CO₂ 的一种十分有效的方法。此外，众多研究人员聚焦于离子液体对气体分子的良好亲和性研究，但是由于离子液体成本较高，复合离子液体分离膜并未被广泛用于 CO₂ 的分离。近些年，深共熔溶剂（DES）的出现为复合膜结构提供了新的思路。深共熔溶剂作为一种与离子液体类似的新型溶剂具备离子液体的优异性能并且制备简便、价格便宜。

但是，有关深共熔溶剂与二维膜复合结构用于气体分离的研究相对较少。针对此问题，浙江大学研究团队通过将氯化胆碱/乙二醇（ChCl/EG）组成的深共熔溶剂放置于纳米限制的氧化石墨烯膜（GO）中，构建了对于 CO₂ 具有高度亲和的纳米通道膜结构。本文通过分子动力学模拟分析了该纳米通道膜中不同气体与 DES 的相互作用及 DES 在纳米通道内的结构变化，揭示了复合结构对 CO₂ 亲和的机理并为后续其成为高效的 CO₂ 分离膜提出了理论依据。

4.2 模型及模拟方法

4.2.1 模型构建

本章依旧采用分子动力学模拟的方法来模拟复合层压膜结构与不同气体之间的亲和性。本章建立了一个双气室系统来研究氧化石墨烯（GO）支撑的深共熔溶剂（DES）膜（GO-SDESM）本身的气体分离性能。如图 4-1 所示，将两个氧 GO 片层相互堆叠并保持其具有约 2 nm 的层间距，层间距的数值由实验中测定得到。每个 GO 板都包含 1.5 nm 的缺口，两个纳米缺口之间的纳米缝偏移距离为 5.1 nm。

随后，将 155 个氯化胆碱（ChCl）分子和 310 个乙二醇（EG）分子（摩尔比为 1:2）混合以构建 DES 并将其填充至纳米缝隙中。此项工作中，我们使用 CO₂ 和 N₂（H₂、CH₄）的混合气体来研究 CO₂ 的选择性机理。将 400 个 N₂ 分子及 400 个 CO₂ 分子混合并放入左边的气室作为进料室，计算表明左侧气室初始压力为 9.8 MPa。在另一侧放置了长度为 50 Å 的真空室作为渗透室。此外，将两个刚性石墨烯片放置在系统的最右侧和最左侧，以防止气体在进料室和渗透室之间扩散。模拟所用盒子的尺寸为 50×102×200 Å³。在三个方向上都采用了周期性边界条件。在模拟的过程中，所有的 GO（基团除外）和

石墨烯片都是保持固定的。

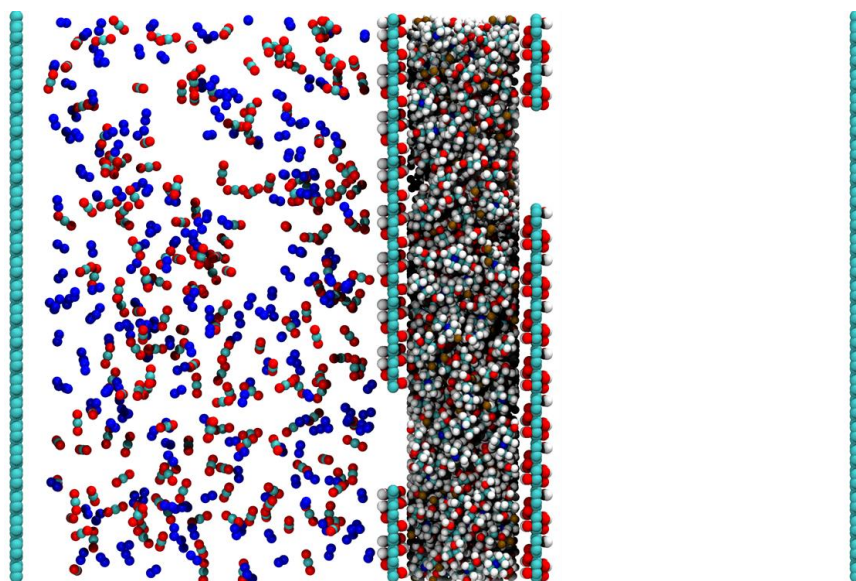


图 4-1 模型示意图，在左气室中蓝色、青色和红色的小球分别代表 N₂、石墨烯及 CO₂，中间部分青色、红色、蓝色及白色的小球分别代表氧化石墨烯及 DES。

Fig.4-1 The system for simulation, blue, cyan, and red balls in the left denote nitrogen, graphene and carbon dioxide, respectively, cyan, red, white and blue balls in the middle of the box represent GO and DES.

4.2.2 模拟参数设置

本工作中，所有的分子动力学（MD）模拟都是使用 LAMMPS 软件包进行。在模拟过程中，针对 DES 采用全原子 OPLS-AA 力场。石墨烯片和气体分子的 Lennard-Jones（LJ）参数来自之前的研究工作^[89]，而 GO 的参数则来自文献^[90]。所有短距离 vdW 相互作用的截断半径均设为 12，采用粒子-粒子-网格（PPPM）算法来计算远程静电相互作用。本工作中分析的所有数据均是设置不同初始速度进行的三个模拟得出的平均值。对于每个模拟系统，模拟均在由 Nose-Hoover 恒温器方法控制的 298 K 系综（NVT）中进行。时间步长设置为 1 fs，每 1 ps 收集一次数据。每个模型的总模拟时间为 10 ns。

4.3 结果与讨论

4.3.1 GO-SDESM 纳米通道内 DES 结构研究

首先分析了实验中合成的纳米通道膜结构（GO-SDESM）。研究表明，此种结构是一种层状的复合结构，其中间填充着 DES 并保持着层层堆叠的状态。之前的研究工作表明，基于胆碱所形成的 DES 中既存在着分子间相互作用，也存在着分子内相互作用。在这些相互作用中，阴离子和氢键供体（HBD）之间形成的氢键作用主导着胆碱

所形成的 DES 大部分性质^[91, 92]。为了更进一步解释层压膜中的气体选择性，计算并分析了 DES 在 GO 受限狭缝中的微观结构及其与气体间的相互作用。

MD 和量子化学计算（DFT）模拟研究结果表明，分子间氢键主导着胆碱基 DES 对 CO₂ 的吸附能力。这意味着阴离子与氢键供体之间所形成的氢键越多，其对 CO₂ 的吸附性越强，CO₂ 的溶解度越高。首先，如图 4-2 所示，计算了氯离子（Cl⁻）与其周围乙二醇之间的径向分布函数。结果表明，DES 在体相和纳米空间的结果截然不同。在纳米通道内，Cl⁻与 EG 之间的径向分布函数相对体相空间有了明显的升高。产生这种现象的原因是纳米通道内的膜壁对两种分子产生了吸附作用，同时，受限空间较为狭窄其压缩了体相结构中已有的部分区域。这使得体相中 Cl⁻周围 EG 的数量少于纳米空间，同时意味着体相中形成氢键的可能性低于纳米受限空间。

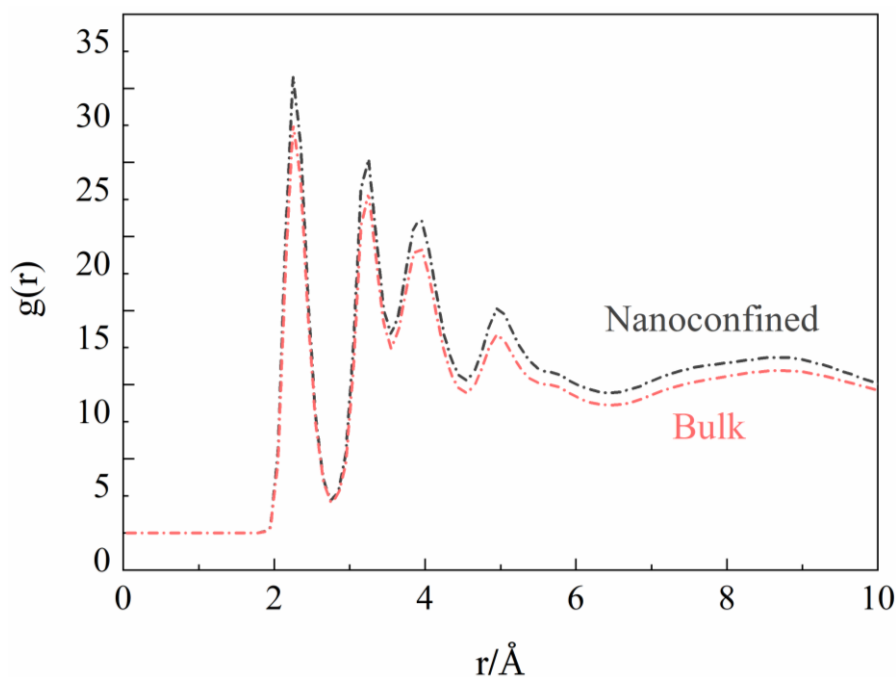


图 4-2 在体相及纳米通道内 Cl⁻与 EG 之间的径向分布函数

Fig.4-2 The radial distribution function (RDF) between Cl⁻ and EG in bulk and nanoconfined respectively

随后，提取了几种分子在纳米通道内的密度分布。图 4-3 所示为 Cl⁻、[C₅H₁₄NO]⁺和 EG 的二维密度投影。由图可知，三种分子结构都在 GO 膜附近形成了密度峰。其中，Cl⁻和 EG 都在靠近 GO 膜的位置出现了较高的密度分布。产生这种现象的原因是由于 GO 膜对分子之间的静电作用和范式作用。此外，在密度分布较高的位置，由于 Cl⁻和 EG 的数量在此区域内较多，因此 Cl⁻和 EG 分子更有可能在此处彼此之间形成氢键结构。因此，同图 4-2 径向分布函数结果相结合，本文认为受限于纳米空间的 DES 将具有比体

相中更强的 CO₂ 吸附能力。

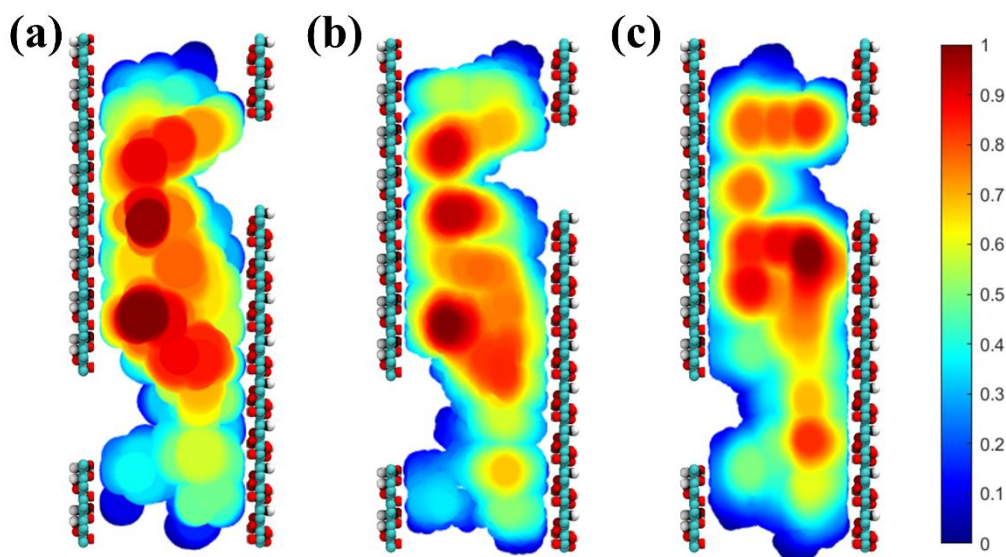


图 4-3 (a) Cl⁻、(b) [C₅H₁₄NO]⁺和 (c) EG 分子在纳米通道内的二维密度投影

Fig.4-3 The 2D-density distribution of (a)Cl⁻, (b)[C₅H₁₄NO]⁺ and (c)EG in nanoconfined

4.3.2 GO-SDESM 纳米通道内 DES 与气体相互作用研究

为了证实本文的观点，计算并绘制了气体与 DES 之间的相互作用能（表 4-2）。此种相互作用能包含着长程静电作用及范式相互作用。不同种类的气体与 DES 之间的相互作用能可以直观表明 DES 对不同气体的吸附能力。通过对比，DES 与 CO₂ 之间的相互作用能比其他几种气体更强且差异非常明显。这种显著的差异表明 DES 具有更强的 CO₂ 吸附能力，而这也是 DES 产生选择性的重要原因之一。同时在表 4-1 中展示出实验所测得的气体分离比。通过相互对比可以表明，该作用能计算结果与实验所得结果相一致（表中横坐标为 CO₂ 与不同气体之间的分离比，纵坐标为不同比例的乙二醇和氯化胆碱所合成的 DES）。

表 4-1 实验测得 GO-SDESM 纳米通道内气体分离比

Table 4-1 The separation ratio of different gases in GO-SDESM by experiments

	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /H ₂
1ChCl-2EG-GO	370.395	339.157	22.98
1ChCl-4EG-GO	467.961	359.701	35.182
1ChCl-6EG-GO	607.419	515.072	39.497
1ChCl-8EG-GO	663.408	522.388	58.725

表 4-2 不同气体分子与 DES 之间的相互作用能
Table 4-2 The average value of interaction energy between different gases and DES

	CO ₂ /DES	N ₂ /DES	CH ₄ /DES	H ₂ /DES	CO ₂ /DES 体相
相互作用能 (kcal/mol)	-0.819	-0.051	-0.171	-0.101	-0.633

此外，为进一步说明受限空间对气体分离的影响，计算了 CO₂ 与 DES 在体相中的相互作用能。计算结果显示，受限空间的相互作用能更高，这与之前计算得出的结论是相一致的。本文认为，由于纳米空间的限制，Cl⁻与 HBD 之间形成氢键的可能性和数量都高于体相。而二者之间形成的氢键网络增强了 CO₂ 的吸附能力，因此，在纳米通道内的 DES 相比于体相更容易吸附 CO₂。

4.4 本章小结

本章根据实验所测得的结果建立了深共熔溶剂（DES）填充氧化石墨烯（GO）复合离子液体层压膜结构（GO-SDESM），该结构层层堆叠形成了一系列的纳米通道。采用分子动力学模拟的方法计算了 GO-SDESM 结构对不同气体的分离性能。模拟结果表明，深共熔溶剂（DES）填充氧化石墨烯（GO）复合膜可以成功地将 CO₂ 与其他气体分离。在分离过程中，纳米受限空间及 DES 天然的 CO₂ 亲和性发挥着至关重要的作用。GO 膜本身的纳米结构可以吸附 DES 中的分子和离子，从而导致膜层间各类分子不同的微观分布结构。这种微观结构不仅增强了对 CO₂ 气体分子的吸附，而且使 DES 的性能在纳米复合材料中能够更好展现。因此，使用深共熔溶剂（DES）填充氧化石墨烯（GO）形成的纳米通道膜可以实现理想的气体选择性。

结 论

本文针对二维材料堆叠所形成的纳米通道进行了详细研究，建立了石墨烯、羰基化石墨烯及深共熔溶剂填充氧化石墨烯纳米通道，采用分子动力学模拟及量子化学计算的方法，研究了不同纳米通道内离子及气体分子的输运、分离性能，揭示了纳米通道内离子、分子分离的微观机制，本论文主要结论如下：

(1) 通过研究体相及不同长度石墨烯纳米通道内离子的输运、分离行为发现，在体相溶液中离子水合结构较为“丰富”，并且钠离子的水合结构比钾离子更稳定、更致密。此种水合结构的差异间接导致了水合离子在跨膜时能垒的高低。通过分析离子输运过程中的自由能曲线发现，钠离子输运过程能垒更高、传输更难，且随纳米通道长度的增加，两种离子的分离比逐渐增大。此外，通过研究不同长度纳米通道内离子的水合结构发现，随着纳米通道的增长，离子周围的水合分子数目增加，水合结构趋于明显。随后，通过分析离子输运过程中的传输方式发现，两种离子都展现出了类似生物通道内快速地传输方式。

(2) 进一步地，根据生物钾离子通道内的三维结构特性，设计了羰基化石墨烯并选取六层羰基化石墨烯构筑成纳米通道。通过分析羰基化纳米通道发现，通道独特的电势结构及两种离子跨膜势垒的差异使得纳米通道产生了更高的分离比。此外，通过对纳米通道内离子的水合结构进行分析发现，两种离子在纳米通道内依旧保持一定的水合结构，在不同的水合结构下，离子跨膜能量损耗不同，钠离子的水合结构相比钾离子更加稳定，这使得钠离子在传输过程中能量损耗更高。

(3) 在氧化石墨烯层间内填充深共熔溶剂组成了复合离子液体层压膜，并展现出良好的二氧化碳分离性能。通过研究纳米通道内深共熔溶剂的密度分布及径向分布函数发现，氧化石墨烯的存在使得层间的深共熔溶剂产生了特殊的微观分布，这使得阴离子和乙二醇分子距离更近，二者更易形成氢键网络。通过研究不同气体与深共熔溶剂之间的相互作用发现，深共熔溶剂对二氧化碳具有较强的亲和性，此外，相对体相结构，受限空间的存在增强了深共熔溶剂对二氧化碳的吸附。

基于以上模拟结果可以做出推断，采用石墨烯、羰基化石墨烯及深共熔溶剂填充氧化石墨烯形成的纳米通道，可以分别有效地对钾/钠离子及二氧化碳分子进行分离。本文对纳米通道中的分离机制进行了详细的分析并提出不同的分离机理。这些机理可为后续制备纳米流体设备、人工细胞及气体分离膜等方面提供理论支撑。

参考文献

- [1] Angona I. P., Daniel S., Martin H., et al. Design, Synthesis and Biological Evaluation of New Antioxidant and Neuroprotective Multitarget Directed Ligands Able to Block Calcium Channels[J]. *Molecules*, 2020, 25(6): 1329.
- [2] Brunklaus A., Du J. J. M., Steckler F., et al. Biological Concepts in Human Sodium Channel Epilepsies and Their Relevance in Clinical Practice[J]. *Epilepsia*, 2020, 61(3): 387-399.
- [3] Chen L. J., Yang J. C., Li X., et al. Carbon Nanoparticles Enhance Potassium Uptake Via Upregulating Potassium Channel Expression and Imitating Biological Ion Channels in by-2 Cells[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2020, 18(1): 21.
- [4] Ganguly P., Dey A., Ganguly D., et al. Wban Channel Modeling on Electromagnetic Interaction in Biological Tissues for Estimating Path Loss Characteristics[J]. 2020 14th European Conference on Antennas and Propagation (Eucap 2020), 2020: 1-4.
- [5] Knyazev D. G., Kuttner R., Zimmermann M., et al. Equilibrium Sampling between Membrane Interior and the Aqueous Secyeg Channel Departs from the Biological Hydrophobicity Scale[J]. *Biophysical Journal*, 2020, 118(3): 367a.
- [6] Andreeva D. V., Trushin M., Nikitina A., et al. Two-Dimensional Adaptive Membranes with Programmable Water and Ionic Channels[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020: 1-7.
- [7] Ayabe T., Chen A. C., Sagara T. Electrochemical and Spectroelectrochemical Probing of the Ionic Channel in Nafion Films Using the Redox of Perfluoroalkyl Viologen[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 873: 114442.
- [8] Ayad O., Al Sayed Z. R., Sebille S., et al. In Vitro Differentiation of W8b2(+) Human Cardiac Stem Cells: Gene Expression of Ionic Channels and Spontaneous Calcium Activity[J]. *Cellular & Molecular Biology Letters*, 2020, 25(1): 1-19.
- [9] Jiang G. Y., Li K. Y., Yu F., et al. Robust Artificial Solid-Electrolyte Interfaces with Biomimetic Ionic Channels for Dendrite-Free Li Metal Anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(6): 2003496.
- [10] Karimi B., Mansouri F., Vali H. Minimizing the Size of Palladium Nanoparticles Immobilized within the Channels of Ionic Liquid-Derived Magnetically Separable

- Heteroatom-Doped Mesoporous Carbon for Aerobic Oxidation of Alcohols[J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2020, 3(11): 10612-10627.
- [11] Hille B. Ionic Channels of Excitable Membranes, Current Problems and Biophysical Approaches[J]. *Biophysical Journal*, 1978, 22(2): 283-294.
- [12] Choi Y., Baker L. A., Hillebrenner H., et al. Biosensing with Conically Shaped Nanopores and Nanotubes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(43): 4976-4988.
- [13] Griffiths J. The Realm of the Nanopore[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(1): 23-27.
- [14] Gyurcsanyi R. E. Chemically-Modified Nanopores for Sensing[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(7): 627-639.
- [15] Hou X., Jiang L. Learning from Nature: Building Bio-Inspired Smart Nanochannels[J]. *Acs Nano*, 2009, 3(11): 3339-3342.
- [16] Martin C. R., Siwy Z. S. Learning Nature's Way: Biosensing with Synthetic Nanopores[J]. *Science*, 2007, 317(5836): 331-332.
- [17] Sexton L. T., Horne L. P., Martin C. R. Developing Synthetic Conical Nanopores for Biosensing Applications[J]. *Molecular Biosystems*, 2007, 3(10): 667-685.
- [18] Daiguji H. Ion Transport in Nanofluidic Channels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 901-911.
- [19] Fan R., Yue M., Karnik R., et al. Polarity Switching and Transient Responses in Single Nanotube Nanofluidic Transistors[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(8): 086607.
- [20] Kalman E. B., Vlassiuk I., Siwy Z. S. Nanofluidic Bipolar Transistors[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(2): 293-297.
- [21] Karnik R., Duan C. H., Castelino K., et al. Rectification of Ionic Current in a Nanofluidic Diode[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 547-551.
- [22] Stein D., Kruithof M., Dekker C. Surface-Charge-Governed Ion Transport in Nanofluidic Channels[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(3): 035901.
- [23] Baker L. A., Bird S. P. Nanopores - a Makeover for Membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 73-74.
- [24] Savariar E. N., Krishnamoorthy K., Thayumanavan S. Molecular Discrimination inside Polymer Nanotubules[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 112-117.
- [25] Vlassiuk I., Apel P. Y., Dmitriev S. N., et al. Versatile Ultrathin Nanoporous Silicon

- Nitride Membranes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(50): 21039-21044.
- [26] Ali M., Schiedt B., Healy K., et al. Modifying the Surface Charge of Single Track-Etched Conical Nanopores in Polyimide[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(8): 085713.
- [27] Ali M., Yameen B., Cervera J., et al. Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolytes into Ionic Current Rectifying Solid-State Nanopores: Insights from Theory and Experiment[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(24): 8338-8348.
- [28] Ali M., Yameen B., Neumann R., et al. Biosensing and Supramolecular Bioconjugation in Single Conical Polymer Nanochannels. Facile Incorporation of Biorecognition Elements into Nanoconfined Geometries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16351-16357.
- [29] Hou X., Guo W., Xia F., et al. A Biomimetic Potassium Responsive Nanochannel: G-Quadruplex DNA Conformational Switching in a Synthetic Nanopore[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(22): 7800-7805.
- [30] Kalman E. B., Sudre O., Vlasiouk I., et al. Control of Ionic Transport through Gated Single Conical Nanopores[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394(2): 413-419.
- [31] Umehara S., Pourmand N., Webb C. D., et al. Current Rectification with Poly-L-Lysine-Coated Quartz Nanopipettes[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(11): 2486-2492.
- [32] Yameen B., Ali M., Neumann R., et al. Synthetic Proton-Gated Ion Channels Via Single Solid-State Nanochannels Modified with Responsive Polymer Brushes[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7): 2788-2793.
- [33] Yameen B., Ali M., Neumann R., et al. Proton-Regulated Rectified Ionic Transport through Solid-State Conical Nanopores Modified with Phosphate-Bearing Polymer Brushes[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(11): 1908-1910.
- [34] Wang Y., Di J. C., Wang L., et al. Infused-Liquid-Switchable Porous Nanofibrous Membranes for Multiphase Liquid Separation[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-7.
- [35] Lee W., Ji R., Gosele U., et al. Fast Fabrication of Long-Range Ordered Porous Alumina Membranes by Hard Anodization[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(9): 741-747.

- [36] Lai Y. K., Huang J. Y., Cui Z. Q., et al. Recent Advances in Tio₂-Based Nanostructured Surfaces with Controllable Wettability and Adhesion[J]. *Small*, 2016, 12(16): 2203-2224.
- [37] Wang L., Zhao Y., Tian Y., et al. A General Strategy for the Separation of Immiscible Organic Liquids by Manipulating the Surface Tensions of Nanofibrous Membranes[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(49): 14732-14737.
- [38] Peng X. S., Jin J., Nakamura Y., et al. Ultrafast Permeation of Water through Protein-Based Membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(6): 353-357.
- [39] Nair R. R., Wu H. A., Jayaram P. N., et al. Unimpeded Permeation of Water through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes[J]. *Science*, 2012, 335(6067): 442-444.
- [40] Xiao K., Giusto P., Wen L. P., et al. Nanofluidic Ion Transport and Energy Conversion through Ultrathin Free-Standing Polymeric Carbon Nitride Membranes[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(32): 10123-10126.
- [41] Holt J. K., Park H. G., Wang Y. M., et al. Fast Mass Transport through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes[J]. *Science*, 2006, 312(5776): 1034-1037.
- [42] Hummer G., Rasaiah J. C., Noworyta J. P. Water Conduction through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube[J]. *Nature*, 2001, 414(6860): 188-190.
- [43] Siria A., Poncharal P., Bianco A. L., et al. Giant Osmotic Energy Conversion Measured in a Single Transmembrane Boron Nitride Nanotube[J]. *Nature*, 2013, 494(7438): 455-458.
- [44] Surwade S. P., Smirnov S. N., Vlassiuk I. V., et al. Water Desalination Using Nanoporous Single-Layer Graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 459-464.
- [45] van der Heyden F. H. J., Stein D., Dekker C. Streaming Currents in a Single Nanofluidic Channel[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(11): 116104.
- [46] Wang J., Fang R. C., Hou J., et al. Oscillatory Reaction Induced Periodic C-Quadruplex DNA Gating of Artificial Ion Channels[J]. *Acs Nano*, 2017, 11(3): 3022-3029.
- [47] Fang Y., Lv Y. Y., Gong F., et al. Interface Tension-Induced Synthesis of Monodispersed Mesoporous Carbon Hemispheres[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(8): 2808-2811.
- [48] Furukawa H., Ko N., Go Y. B., et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2010, 329(5990): 424-428.
- [49] Liu X. M., Du X., He J. H. Hierarchically Structured Porous Films of Silica Hollow

- Spheres Via Layer-by-Layer Assembly and Their Superhydrophilic and Antifogging Properties[J]. *Chemphyschem*, 2008, 9(2): 305-309.
- [50] Song Y. Y., Li X. L., Fan J. B., et al. Interfacially Polymerized Particles with Heterostructured Nanopores for Glycopeptide Separation[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(39): 1803299.
- [51] Venna S. R., Carreon M. A. Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(1): 76-78.
- [52] Branton D., Deamer D. W., Marziali A., et al. The Potential and Challenges of Nanopore Sequencing [J]. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. World Scientific. 2010: 261-268.
- [53] Jirage K. B., Hulteen J. C., Martin C. R. Nanotubule-Based Molecular-Filtration Membranes[J]. *Science*, 1997, 278(5338): 655-658.
- [54] Min S. K., Kim W. Y., Cho Y., et al. Fast DNA Sequencing with a Graphene-Based Nanochannel Device[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 162.
- [55] O'Hern S. C., Boutilier M. S., Idrobo J.-C., et al. Selective Ionic Transport through Tunable Subnanometer Pores in Single-Layer Graphene Membranes[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1234-1241.
- [56] Surwade S. P., Smirnov S. N., Vlassiuk I. V., et al. Water Desalination Using Nanoporous Single-Layer Graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 459.
- [57] Tagliazucchi M., Szleifer I. Transport Mechanisms in Nanopores and Nanochannels: Can We Mimic Nature?[J]. *Materials Today*, 2015, 18(3): 131-142.
- [58] Titov A. V., Wang B., Sint K., et al. Controllable Synthetic Molecular Channels: Biomimetic Ammonia Switch[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 114(2): 1174-1179.
- [59] Tokarev I., Minko S. Stimuli-Responsive Porous Hydrogels at Interfaces for Molecular Filtration, Separation, Controlled Release, and Gating in Capsules and Membranes[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(31): 3446-3462.
- [60] Ying W., Hou Q., Chen D., et al. 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.
- [61] Liu G. P., Jin W. Q., Xu N. P. Two-Dimensional-Material Membranes: A New Family of High-Performance Separation Membranes[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(43): 13384-13397.
- [62] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [63] 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.
- [64] Akbari A., Sheath P., Martin S. T., et al. Large-Area Graphene-Based Nanofiltration Membranes by Shear Alignment of Discotic Nematic Liquid Crystals of Graphene Oxide[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1-12.
- [65] Celebi K., Buchheim J., Wyss R. M., et al. Ultimate Permeation across Atomically Thin Porous Graphene[J]. *Science*, 2014, 344(6181): 289-292.
- [66] Kang Y., Xia Y., Wang H. T., et al. 2d Lamellar Membranes for Selective Water and Ion Transport[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(29): 1902014.
- [67] Koenig S. P., Wang L. D., Pellegrino J., et al. Selective Molecular Sieving through Porous Graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 728-732.
- [68] Yang Y. B., Yang X. D., Liang L., et al. Large-Area Graphene-Nanomesh/Carbon-Nanotube Hybrid Membranes for Ionic and Molecular Nanofiltration[J]. *Science*, 2019, 364(6445): 1057-1062.
- [69] Chen C., Wang J. M., Liu D., et al. Functionalized Boron Nitride Membranes with Ultrafast Solvent Transport Performance for Molecular Separation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-8.
- [70] Ding L., Wei Y. Y., Wang Y. J., et al. A Two-Dimensional Lamellar Membrane: Mxene Nanosheet Stacks[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(7): 1825-1829.
- [71] Tsou C. H., An Q. F., Lo S. C., et al. Effect of Microstructure of Graphene Oxide Fabricated through Different Self-Assembly Techniques on 1-Butanol Dehydration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 477: 93-100.
- [72] Hu M., Mi B. X. Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3715-3723.

- [73] Shen J., Liu G. P., Huang K., et al. Subnanometer Two-Dimensional Graphene Oxide Channels for Ultrafast Gas Sieving[J]. *Acs Nano*, 2016, 10(3): 3398-3409.
- [74] Zhou F. L., Tien H. N., Xu W. W. L., et al. Ultrathin Graphene Oxide-Based Hollow Fiber Membranes with Brush-Like CO₂-Philic Agent for Highly Efficient CO₂ Capture[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-8.
- [75] Ren Y. X., Peng D. D., Wu H., et al. Enhanced Carbon Dioxide Flux by Catechol-Zn²⁺ Synergistic Manipulation of Graphene Oxide Membranes[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 195: 230-238.
- [76] Ding L., Wei Y. Y., Li L. B., et al. Mxene Molecular Sieving Membranes for Highly Efficient Gas Separation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-7.
- [77] Peng Y., Li Y. S., Ban Y. J., et al. Metal-Organic Framework Nanosheets as Building Blocks for Molecular Sieving Membranes[J]. *Science*, 2014, 346(6215): 1356-1359.
- [78] Zhao J., He G., Huang S., et al. Etching Gas-Sieving Nanopores in Single-Layer Graphene with an Angstrom Precision for High-Performance Gas Mixture Separation[J]. *Science Advances*, 2019, 5(1): eaav1851.
- [79] Li W. B., Wu W. F., Li Z. J. Controlling Interlayer Spacing of Graphene Oxide Membranes by External Pressure Regulation[J]. *Acs Nano*, 2018, 12(9): 9309-9317.
- [80] Ries L., Petit E., Michel T., et al. Enhanced Sieving from Exfoliated MoS₂ Membranes Via Covalent Functionalization[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(10): 1112-1117.
- [81] He Z. J., Zhou J., Lu X. H., et al. Bioinspired Graphene Nanopores with Voltage-Tunable Ion Selectivity for Na⁺ and K⁺[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(11): 10148-10157.
- [82] Fang A., Kroenlein K., Riccardi D., et al. Highly Mechanosensitive Ion Channels from Graphene-Embedded Crown Ethers[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(1): 76-81.
- [83] Sint K., Wang B., Kral P. Selective Ion Passage through Functionalized Graphene Nanopores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(49): 16448-16449.
- [84] Doyle D. A., Cabral J. M., Pfuetzner R. A., et al. The Structure of the Potassium Channel: Molecular Basis of K⁺ Conduction and Selectivity[J]. *Science*, 1998, 280(5360): 69-77.
- [85] Yan Y., Li W., Král P. Enantioselective Molecular Transport in Multilayer Graphene Nanopores[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 6742-6746.
- [86] Zhu H. J., Wang Y. Y., Fan Y. Q., et al. Structure and Transport Properties of Water and

- Hydrated Ions in Nano-Confined Channels[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2019, 2(6): 1900016.
- [87] Wen L. P., Zhang X. Q., Tian Y., et al. Quantum-Confined Superfluid: From Nature to Artificial[J]. *Science China-Materials*, 2018, 61(8): 1027-1032.
- [88] Peng J., Cao D., He Z., et al. The Effect of Hydration Number on the Interfacial Transport of Sodium Ions[J]. *Nature*, 2018, 557(7707): 701.
- [89] Chen D. K., Wang W. S., 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.
- [90] Ying W., Zhou K., Hou Q. G., et al. 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.
- [91] Chelli R., Procacci P., Cardini G., et al. Glycerol Condensed Phases Part Ii. A Molecular Dynamics Study of the Conformational Structure and Hydrogen Bonding[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(5): 879-885.
- [92] Langer J., Schrader B., Bastian V., et al. Infrared Spectra and Force Constants of Urea in the Gaseous Phase[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1995, 352(5): 489-495.

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] **Gong K**, Fang T, Wan T, et al. Voltage-Gated Multilayer Graphene Nanochannel for K^+/Na^+ Separation: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 317: 114025.
- [2] Lin H‡, **Gong K‡**, Petr Hykys, et al. Nanoconfined Deep Eutectic Solvent in Laminated MXene for Efficient CO_2 Separation. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126961. (‡:共同一作)
- [3] Deng Z‡, Ying W‡, **Gong K‡**, et al. Facilitate Gas Transport Through Metal-Organic Polyhedra Constructed Porous Liquid Membrane[J]. *Small*, 2020, 16(11): 1907016. (‡:共同一作)
- [4] Lin H‡, **Gong K‡**, Ying W, et al. CO_2 -philic Separation Membrane: Deep Eutectic Solvent Filled Graphene Oxide Nanoslits[J]. *Small*, 2019, 15(49): 1904145. (‡:共同一作)
- [5] Wang W, Hou Q, **Gong K**, et al. Ionic Liquid Gated 2D-CAP Membrane for Highly Efficient CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 Separation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 477-483.
- [6] Zhang S, Yang Z, **Gong K**, et al. Temperature Controlled Diffusion of Hydroxide Ions in 1D Channels of Ni-MOF-74 for Its Complete Conformal Hydrolysis to Hierarchical $Ni(OH)_2$ Supercapacitor Electrodes[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(19): 9598-9607.

攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

- [1] 国家自然科学基金面上项目“基于分子模拟的 CO_2 分离用二维材料支撑离子液体膜优化设计”（项目编号：52073305），位次：9/9。

致 谢

行文至此，落笔为终，转眼之间就到了毕业之际。始于 2018 年的金秋，终于 2021 年的盛夏，三年硕士生涯悄悄临近了尾声。回想自己三年的学习经历，有开心、有不舍、有迷茫也有坚持不懈地拼搏与奋斗。“人生天地之间，若白驹过隙，忽然而已”，即使学习时光短暂亦有颇多感恩之情难以言表。

有师如斯，庆幸之至，感谢我的导师张军教授以及课题组燕友果教授、李振副教授在三年中给予的指导和关怀。三年前，在丧失自信和极度迷茫的时候，张老师给了我一个机会让我能够来到课题组学习和成长。三年的耳濡目染，张老师不畏困难、沉稳务实及饱满的自信深深地打动着。他不仅引导我从迷茫和缺失信心的阴影中走出来，还教会了我如何做科研、如何发掘新颖的科研思路。这使我在未来的科研生涯中充满了自信。同时我要感谢燕老师在三年时间里对我科研和生活上的关怀。燕老师科研思维活跃、科研思路广阔，总能在我遇到困难和棘手问题时给出灵活的解决方法。同时也要感谢燕老师为我创造了许多的机会，让我能够发表较多的学术成果及参与不同的科研项目。这些宝贵的经历将是我一生的财富。

相知无远近，万里尚为邻，感谢在自己科研起步阶段用心指导我的王文森师兄、王慕涵师兄、李文师兄及侯全刚师兄。感谢师兄们在繁忙的科研工作之余抽出时间教授我各样的科研技能，其中李文师兄在我文章投稿及回稿期间给予了我大量的建议，感谢师兄辛勤的付出，也祝师兄今后工作顺利。感谢万挺、张魁元及郝羽键师弟在平日工作中积极协助我，感谢课题组所有的师兄、师弟和师妹们，谢谢这个包容的大家庭。

晨曦朝露去，披星戴月归，感谢一路走来没有轻易放弃的自己，人生没有无用的经历，在不经意间回头望去，那些淌过的小溪早已汇成宽宽的河流。

最后，我要感谢我的父母在我读书期间给了我大量的鼓励和支持。谢谢你们将我抚养长大并让我有机会去感受这个五彩缤纷的世界。你们给了我最坚定的精神支撑和前进动力。还要感谢我的女朋友胡玉佳，在我不顺心时能够鼓励我、安慰我。愿身边所有人身体健康、万事如意。