

中图分类号：TQ028

单位代码：10425

学 号：Z20140034



中國石油大學

硕士学位论文

Master Degree Thesis of China University of Petroleum
(专业学位)

二维支撑深共晶溶剂膜分离 CO₂ 的分子动力学模拟研究
Molecular Dynamics study of CO₂ Separation by Two-
dimensional Supported Deep Eutectic Solvent Membrane

学科专业： 材料与化工

研究方向： 油气功能材料

作者姓名： 张魁元

指导教师： 张军 教授

二〇二三年五月

Molecular Dynamics study of CO₂ Separation by Two-dimensional Supported Deep Eutectic Solvent Membrane

A Thesis Submitted for the Professional Degree of Master

Candidate: Kuiyuan Zhang

Supervisor: Prof. Jun Zhang

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

学位论文答辩委员会

答辩时间	2023年 5月 19日		
答辩地点	中国石油大学（华东）古镇口校区山能新能源大厦 263 教室		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	郭文跃	教授	中国石油大学（华东）
委员	田健	教授	山东科技大学
	郑光金	研究员	中国电子科技集团公司第四十一研究所
	孙霜青	副教授	中国石油大学（华东）
	李振	副教授	中国石油大学（华东）

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：张祥元

日期：2023年6月1日

学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解中国石油大学（华东）有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许本学位论文被查阅和借阅。本人授权中国石油大学（华东）可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印、扫描或其它手段保存和汇编本学位论文。（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：张祥元

日期：2023年6月1日

指导教师签名：张军

日期：2023年6月1日

摘 要

CO₂的大量排放严重破坏了全球生态环境。同时，CO₂作为重要的可再生资源具有非常大的使用价值。因此，探寻一种绿色高效、经济的CO₂捕集分离方法迫在眉睫。近年来，膜分离技术的发展为气体分离注入了新的血液。二维支撑深共晶溶剂膜（2D-SDESM）作为一种新型的气体分离膜，具有优异的CO₂分离性能，表现出了巨大的应用潜力。然而，此类复合膜仍处于发展阶段，明确2D-SDESM的气体分离机制和各种因素对气体分离性能的影响规律，对于制备新型的2D-SDESM具有重要的理论指导意义。本文以氧化石墨烯（GO）作为支撑膜为例，采用分子动力学模拟方法研究了深共晶溶剂中氢键供体（EG）和氢键受体（ChCl）的比例、GO的层间距及GO的氧化度对GO-SDESM气体分离性能的影响，并进一步揭示了气体分离机制。具体研究内容如下：

首先，研究了氢键供受体比例对GO-SDESM气体分离性能的影响。研究表明，深共晶溶剂与不同气体分子之间相互作用的差异是复合膜具有CO₂分离性能的物理本源。随着EG摩尔比含量的增加，ChCl与EG分子之间相互作用能减弱、GO-SDESM内自由体积的增加等都促进了气体分子扩散，渗透率提高。但是，当EG含量增加到一定程度时，N₂的渗透率增长速度较快，此时复合膜的CO₂选择性能有所下降。

其次，研究了GO的层间距对GO-SDESM气体分离性能的影响。研究表明，随着GO层间距的增加，气体的渗透率表现出单调递增；但是，CO₂的选择性呈现出先不变后骤降的变化趋势。分析表明，随着层间距的增加，深共晶溶剂在膜间的层状分布特征更加明显、ChCl和EG分子之间相互作用能降低、气体扩散传输能力增强，这三个因素促进了气体分子渗透率的增加。对于选择性，当GO层间距增加到某一临界值时，N₂的渗透率会超过CO₂的渗透率，此时GO-SDESM会失去CO₂的分离性能。

最后，研究了GO的氧化度对GO-SDESM气体分离性能的影响。结果表明，随着GO氧化度的增加，深共晶溶剂在膜间的层状分布特征更加明显，ChCl与EG分子之间相互作用能降低，GO-SDESM内自由体积增加。上述因素导致CO₂在深共晶溶剂的溶解能力和扩散能力得以提升，从而促进了CO₂分子地扩散。而N₂在深共晶溶剂中的溶解能力极小，跨膜运输能力受到极大的限制，因此复合膜展现出优异的CO₂选择性能。

关键词：二维支撑深共晶溶剂膜；分子动力学模拟；CO₂分离

Abstract

The massive emission of CO₂ has seriously damaged the global ecological environment. At the same time, CO₂, as an important renewable resource, has great use value. Therefore, it is urgent to explore a green, efficient and economical method of CO₂ capture. In recent years, the development of membrane separation technology has injected new blood into gas separation. Two-dimensional supported deep eutectic solvent membrane (2D-SDESM), as a new gas separation membrane, has excellent CO₂ separation performance and shows great application potential. However, this kind of composite membrane is still in the development stage. It is of great theoretical significance to clarify the gas separation mechanism of 2D-SDESM and the influence of various factors on the gas separation properties for the preparation of novel 2D-SDESM. In this thesis, the graphene oxide (GO) is used as a supporting membrane for example. And the effects of hydrogen bond donor (EG) and hydrogen bond acceptor (ChCl) ratio in deep eutectic solvent, GO layer spacing and GO oxidation degree on the gas separation performance of GO-SDESM were studied by molecular dynamics simulation method, and the gas separation mechanism was further revealed. The specific research contents are as follows:

Firstly, the effect of hydrogen bond donor/acceptor ratio on the gas separation performance of GO-SDESM was studied. The results show that the difference of interaction between deep eutectic solvent and different gas molecules is the physical origin of the CO₂ separation performance of the composite membrane. With the increase of EG molar ratio, the interaction energy between ChCl and EG molecules is weakened, and the free volume in GO-SDESM is increased, which promote the diffusion of gas molecules and increase the permeability. However, when the content of EG increased to a certain extent, the permeability of N₂ increased rapidly, and the CO₂ selective performance of the composite membrane decreased.

Then, the effect of GO layer spacing on the gas separation performance of GO-SDESM was studied. The results show that the permeability of gas increases monotonically with the increase of GO layer spacing. However, the selectivity of CO₂ showed a trend of first unchanged and then plummeting. The analysis shows that with the increase of layer spacing, the layered distribution characteristics of deep eutectic solvent between membrane are more obvious, the

interaction between ChCl and EG molecules is reduced, and the gas diffusion and transport ability is enhanced. These three factors promote the increase of gas molecular permeability. For selectivity, when the GO layer spacing increases to a certain critical value, the permeability of N₂ will exceed the permeability of CO₂. And GO-SDESM will lose the separation performance of CO₂.

Finally, the effect of the oxidation degree of GO on the gas separation performance of GO-SDESM was studied. The results show that with the increase of GO oxidation degree, the layered distribution of deep eutectic solvent is more obvious among membrane, the interaction energy between ChCl and EG decreases, and the free volume in GO-SDESM increases. The above factors lead to the improvement of the dissolution ability and diffusion ability of CO₂ in the deep eutectic solvent, thus promoting the molecular diffusion of CO₂. However, the dissolution capacity of N₂ in deep eutectic solvent is very small, so the transmembrane transport capacity is greatly limited. Therefore, the composite membrane shows excellent CO₂ selection performance.

Key words: Two dimensional supported deep eutectic solvent membrane; Molecular dynamics simulation; CO₂ separation

目 录

摘要.....	i
Abstract.....	ii
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 碳捕集与分离技术.....	2
1.2.1 传统 CO ₂ 分离方法.....	2
1.2.2 膜分离技术.....	3
1.3 二维支撑深共晶溶剂膜 (2D-SDESMs) 简介.....	5
1.4 2D-SDESM 研究进展.....	6
1.4.1 二维材料的发展和应用.....	6
1.4.2 深共晶溶剂的发展.....	8
1.4.3 2D-SDESM 的发展.....	10
1.4.4 2D-SDESM 的制备方法.....	12
1.5 本论文的研究内容和意义.....	13
第 2 章 氢键供受体比例对 GO-SDESM 气体分离性能的影响.....	16
2.1 引言.....	16
2.2 模型构建及模拟方法.....	16
2.2.1 模拟方法.....	16
2.2.2 模型构建.....	17
2.2.3 参数设置.....	18
2.3 结果与讨论.....	20
2.3.1 不同摩尔比对 GO-SDESM 的气体分离性能的影响.....	20
2.3.2 GO-SDESM 的气体分离机制.....	22
2.3.3 不同摩尔比对 GO-SDESM 气体分离机制的影响.....	25
2.3.4 体相和受限空间下气体的分离性能.....	31
2.4 本章小结.....	34
第 3 章 层间距对 GO-SDESM 气体分离性能的影响.....	35

3.1 引言	35
3.2 模型构建及模拟方法	35
3.2.1 模型构建	35
3.2.2 参数设置	36
3.3 结果与讨论	36
3.3.1 不同层间距对 GO-SDESM 的气体分离性能的影响	36
3.3.2 不同层间距对 GO-SDESM 气体分离机制的影响	39
3.4 本章小结	44
第 4 章 氧化度对 GO-SDESM 气体分离性能的影响	46
4.1 引言	46
4.2 模型构建及模拟方法	46
4.2.1 模型构建	46
4.2.2 参数设置	47
4.3 结果与讨论	47
4.3.1 不同氧化度对 GO-SDESM 的气体分离性能的影响	47
4.3.2 不同氧化度对 GO-SDESM 气体分离机制的影响	48
4.4 本章小结	55
第 5 章 结论与展望	56
参考文献	58
攻读硕士学位期间取得的学术成果	69
致谢	70

第 1 章 绪论

1.1 引言

近几十年来，由于工业生产的快速发展，各种化石燃料的应用愈加广泛^[1,2]。在燃烧过程中，化石燃料会产生大量以 CO₂ 为主的温室气体。由于大量温室气体的排放引发了一系列的环境问题，从而引起世界各国和众多科学家的广泛关注^[3]。2021 年《温室气体公报》显示，CO₂ 作为最重要的温室气体，全世界的平均摩尔浓度在 2020 年已经达到 413.2 ppm，比 1750 年提高了 49%。近几年，世界各国经济以及制造业受到新冠疫情的影响，全世界碳排放量下降了 5.6%，但是全球大气中温室气体的水平没有受到明显的影响。虽然 2019 年至 2020 年的增幅程度稍微比 2018 年至 2019 年的增幅程度略低，但是其增长率仍然比过去十年内的平均水平快。为了应对并解决由于温室效应所带来的一系列环境问题和气候挑战^[4]，由 178 个国家于 2015 年 12 月共同决定通过了《巴黎协定》，并明确了控制全球气温的长期目标。在全球各国共同的努力下，将全球各地的平均气温始终控制在工业革命前全球平均温度的 2 °C 变化范围内，并竭尽全力限制在 1.5 °C 内。但是按照目前全球 CO₂ 等气体的平均增长速度，温度上升程度将远远超过《巴黎协定》规定的高于工业化前平均水平的 1.5 至 2 °C 的目标^[5]。

由于 CO₂ 气体分子比较稳定，因此导致其寿命很长。即使全球排放量迅速减小到净零，根据目前观测到的 CO₂ 浓度，全球温度水平也将持续数十年。只要持续排放，全球温度就会持续上升，从而引发一系列的问题^[6]。如冰川融化、海平面上升，造成大量的陆地被淹没，使人类失去自己的家园；CO₂ 含量的增加还会造成气候的变化，使全球降水量分布极其不均匀，水资源分配更加不平衡^[7,8]。同时，CO₂ 含量的增加还会造成生态失衡，因为有些动植物对 CO₂ 的含量非常敏感，当 CO₂ 含量过高时，有可能造成某些动植物的灭绝，进而影响人类的生活环境；除了污染环境外，CO₂ 还对人类健康有很大的负面影响，当人类长期生活在高 CO₂ 浓度的环境下，会使人产生呼吸困难甚至失去生命等危险^[9,10]。

虽然过量的 CO₂ 排放对全球环境以及人类健康有害，但是 CO₂ 作为一种可再生资源且具有一些独特的性质，已被广泛应用到食品加工、工业生产、石油开采等领域并产生了非常高的经济价值^[11]。例如，气态 CO₂ 可用于小包装食品，可以防止食物变质；被

广泛用作焊接过程中的保护气体；在石油和天然气行业中被广泛运用到强化采油中。因此，寻求开发一种绿色经济、高效的 CO₂ 捕集分离方法，对于全球生态环境的改善和提高其使用价值具有非常重要的现实意义。

1.2 碳捕集与分离技术

根据人们对大气中气体的监测，大量化石燃料的燃烧是空气中 CO₂ 浓度升高的根本性原因。对于此，世界各国提出了一系列的解决办法。人们发现 CCU (Carbon capture and utilization) 是一项可以有效的捕集和利用工业生产中排放高浓度 CO₂ 的技术。即通过某种技术将工业生产中产生的 CO₂ 收集起来，进行 CO₂ 提纯，然后重新投入到下游其他产业链生产中^[12,13]。目前，在工业生产中，人们根据碳燃烧和碳捕集的先后顺序将捕集技术分为：燃烧前捕集、富氧燃烧和燃烧后捕集^[14-16]。分离 CO₂ 的来源主要包括工业生产中的烟气、天然气和合成气等^[17]。

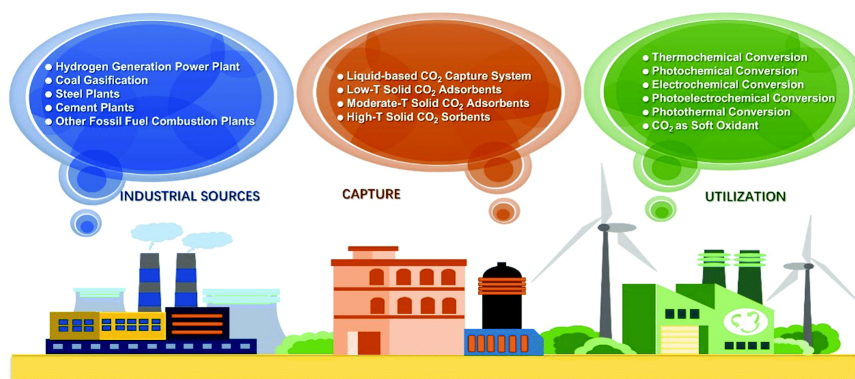


图 1-1 工业中常用的碳捕集和利用流程^[2]

Figure 1-1 Carbon capture and utilization processes commonly used in industry^[2]

近几十年来，涌现出来的 CO₂ 分离方法越来越多。例如，低温蒸馏法、吸附和吸收分离法、膜分离方法等。前三种 CO₂ 分离方法已经发展了几十年，因此可称之为传统 CO₂ 分离方法，该分离方法已经被广泛应用到工业生产领域中。而膜分离法是随着制膜技术的成熟孕育而生的一种新方法，尤其是二维材料的出现为气体分离膜注入了新鲜的活力，因此膜分离技术属于新型的 CO₂ 分离方法。

1.2.1 传统 CO₂ 分离方法

低温蒸馏法作为传统气体分离方法中最简单的分离技术。其分离机制主要根据混合气体中不同气体之间的沸点不同，通过采用冷却的方法实现分离 CO₂ 的物理过程^[18]。低

温蒸馏法的优势主要在于不需要通过任何化学吸附剂就能够获得液态 CO_2 和高纯度的 CO_2 气体，从而更有利于进行管道运输^[19]。但是该方法在工业生产中往往需要的设备庞大、能源消耗非常高，并且分离效果较差，因此难以在工业生产中大规模的使用^[20]。

吸附分离法是一种利用固体表面与混合气体中各分子之间吸附能力的差异，从而有效分离 CO_2 的过程。根据 CO_2 分子与吸附剂之间的作用强度可以分为物理吸附（与 CO_2 分子形成弱范德华力）和化学吸附（与 CO_2 分子形成强共价键合力）^[21]。在工业生产中，活性炭、氧化铝、金属氧化物和沸石等材料已经被广泛应用在 CO_2 分离过程中^[22]。吸附剂在加热或者降低压力的条件下能够解吸 CO_2 ，与此同时，吸附剂能够恢复最初的性质，实现了吸附剂再使用。该方法在分离过程中工艺和操作简单、气体吸附剂可以循环多次使用且能耗较低。但是，吸附分离法的吸附能力有限，需要使用大量的吸附剂从而不利于大规模的使用。除此之外，分离效果差，不适用于高纯度 CO_2 的分离和富集^[23]。

吸收分离法主要是利用吸收溶剂与 CO_2 之间形成的相互作用（物理相互作用、化学相互作用）来分离提纯 CO_2 ^[24]。吸收分离法按照吸收溶剂与 CO_2 形成的相互作用的差异，可以将吸收分离法分为物理溶剂吸收分离法和化学溶剂吸收分离法。物理溶剂吸收法主要是采用水或者一些惰性化学溶剂，根据 CO_2 和其他混合气体在吸收溶剂内溶解度的差异，将大量的 CO_2 吸收在溶剂内，然后再通过升温或者降压的方式进行 CO_2 解吸，从而实现将 CO_2 从混合气体中分离的方法。化学溶剂吸收分离法是在工业生产中应用最为广泛的 CO_2 分离技术。化学溶剂吸收分离法是通过 CO_2 分子与化学溶剂发生特定的化学反应以此形成特定的化学键实现气体吸收，然而再通过升温的方式进行 CO_2 解吸，从而进行有选择性分离 CO_2 的技术。在工业生产中通常使用的化学溶剂是胺类溶液，如单乙醇胺等^[25-27]。吸收分离法同样具有可循环使用的特点，但是在解吸的过程中需要消耗大量的热量；在分离的过程中更适合高浓度 CO_2 的分离。

1.2.2 膜分离技术

近些年来，随着制膜技术的快速发展，膜分离方法已经被广泛应用在气体分离领域中。相比较与传统 CO_2 分离技术存在的高成本、消耗能源严重和污染严重等问题，膜分离方法具有污染程度低、消耗成本低、具有可连续操作等特点^[28]。作为一种“绿色分离技术”表现出了巨大的应用潜能，膜分离成为了当今最流行且最具有应用前景的 CO_2 分离技术。人们根据气体分离膜分离机制的差异，分为气体渗透膜和气体吸收膜两大类。

气体渗透膜主要是利用混合气体中不同气体组分在通过分离膜时的渗透性不同，从而实现其分离效果。而气体吸收膜中的膜材料只是起隔离作用，实际上在气体分离的过程中，主要是依靠膜一侧的吸收溶剂来吸附溶解气体进行气体的筛选与扩散（图 1-2）。

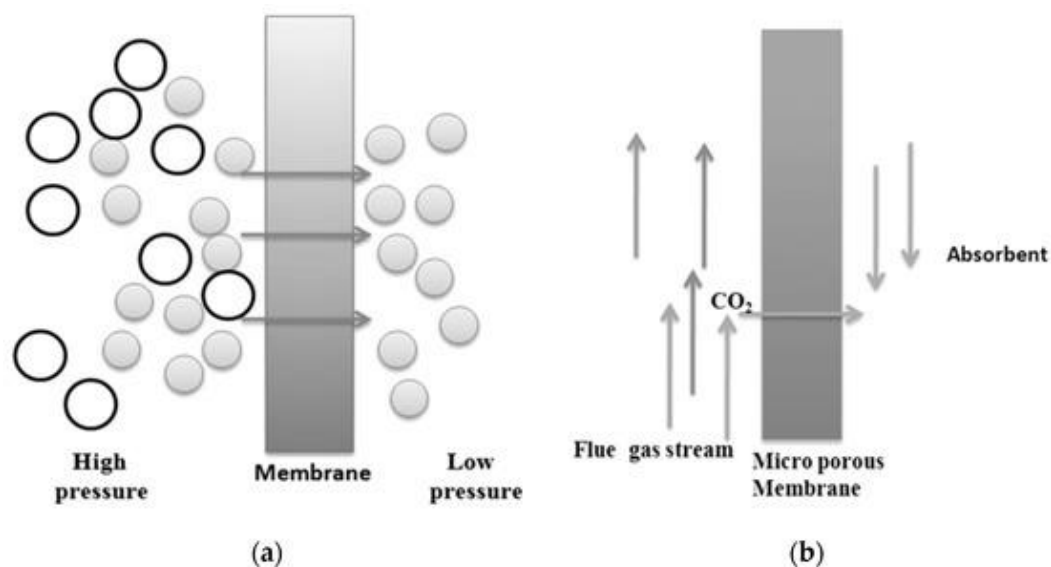


图 1-2 气体分离膜分离原理，(a) 气体渗透膜；(b) 气体吸收膜^[29]

Figure 1-2 Gas separation principle of membrane, (a) gas separation membrane; (b) gas absorption membrane^[29]

截至目前为止，因为聚合物膜具有生产成本低、合成简单，并且可以规模化生产等优势，已经成功实现了商业化应用^[30,31]。但是，在实际应用中发现聚合物膜的渗透性和选择性两者之间存在着相互制约的现象。换句话说，聚合物膜优异的选择性能和较高的渗透性能不可同时兼得。即具有高渗透性，选择性就会有所降低；反之，具有高选择性，渗透性就会有所降低。在 2008 年，罗伯逊教授团队经过大量的数据研究，第一次提出了聚合物膜中选择性能和渗透性能之间的关系，并绘制了两者的平衡关系图。将这种两者相互限制的关系称之为“罗伯逊上限”^[32]，并在 2019 年重新做出了修正和完善^[33]。近年来，“罗伯逊上限”已经成为了评价膜气体分离性能优异程度的重要参考标准之一。目前流行的聚合物虽然具有许多优点，但是常见的聚合物膜厚度较厚，气体的渗透性能受到了限制。众多学者在如何提高聚合物膜的气体分离性能方面做了大量工作。研究发现，通过在聚合物膜上制备均匀的孔、制备混合基质膜或者水通道蛋白膜都可以在一定程度上突破聚合物膜中存在的“罗伯逊上限”限制，提高气体的分离性能^[34,35]。但是，目前的聚合物气体分离膜仍然存在一些比较突出的问题，在潮湿环境下易出现老化

和垢化等^[36]。因此迫切需要寻找新的膜材料来改善气体分离性能。

近年来，氧化石墨烯、 MoS_2 、 Mxenes 等二维材料的出现，为气体分离膜带来了新的力量，并且展现了优异的气体分离性能^[37]。根据分离机制的不同，可以将二维膜材料分为多孔膜和层状膜。我们可以通过调控膜孔的尺寸以及膜的层间距来实现气体分离，如图 1-3 所示。超薄的膜厚度和可调控的孔直径、层间距为气体分离提供了优异的渗透性能和选择性能。然而，精确控制层间距和制备均匀化的纳米孔对于规模化生产来说，存在着极大的技术挑战。但是，随着二维材料种类的日渐丰富和制备技术的成熟，许多新型的复合气体分离膜在原始二维材料膜的基础上应运而生，例如混合机制膜（MMMs）、液体支撑膜（SLMs）等。研究发现这些复合气体分离膜具备多种性质，表现出了优异的 CO_2 分离性能，并且能够有效的解决制膜过程中存在的调节层间距和孔径困难的问题。除此之外，液体支撑膜中的溶剂一方面可以充当“粘结剂”的作用，能够有效克服层状膜中存在的结合强度低、在潮湿及高温环境下稳定性差等缺点；另一方面可以解决层状膜中存在缺陷的问题。

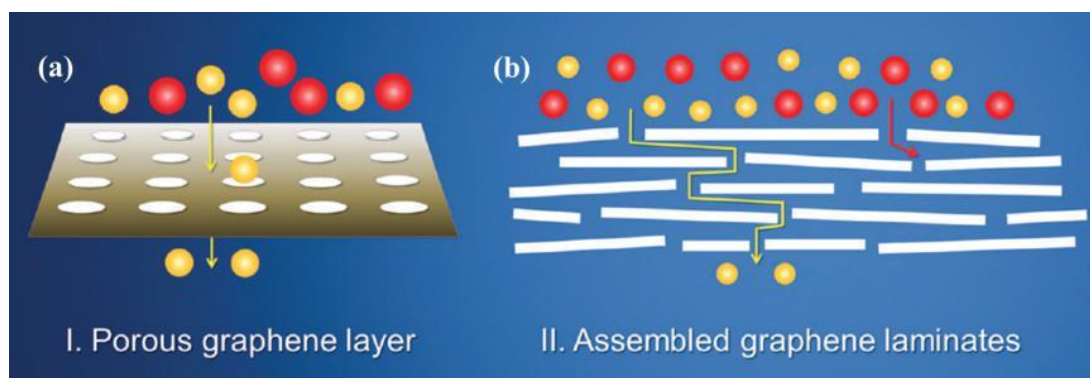


图 1-3 (a) 和 (b) 分别为单层 2D 多孔膜和多层膜气体分离示意图^[38]

Figure 1-3 (a) and (b) are gas separation diagrams of single-layer 2D porous membrane and multilayer membrane, respectively^[38]

1.3 二维支撑深共晶溶剂膜（2D-SDESMs）简介

随着人们对 CO_2 吸收溶剂的研究，离子液体（Ionic Liquids）因其具有较强的 CO_2 溶解性能、挥发性低等特点，被认为是一种优异的 CO_2 吸附剂^[39]。彭新生教授等人第一次制备了超薄厚度的 2D-SILMs。研究发现该膜具有优异的 CO_2 分离性能，其性能大大突破了 Robertson 上限^[40]。虽然离子液体在 CO_2 分离领域具有优异的性能，但也存在着价格高、毒性大、生物降解性差、制造工艺复杂等不利因素，限制了其实际应用^[39]。与

离子液体相比，深共晶溶剂同样具有优异的 CO₂ 捕集能力。深共晶溶剂（Deep Eutectic Solvents）是由氢键供体和氢键受体组合而成的二元或者三元有机溶剂。除了具有传统离子液体的低挥发性、稳定的热力学性、高 CO₂ 溶解性等特点外，还具有其独特的优势，如制备工艺简单、成本低、低毒性、对环境影响程度小等，已被广泛应用在 CO₂ 分离领域，因此被认为是离子液体的优良替代品^[41]。

经过大量的模拟和实验研究，发现深共晶溶剂的粘度较大，不利于气体在溶剂内的扩散。为了降低深共晶溶剂的粘度，增加气体的渗透性，研究者提出将深共晶溶剂浸渍到二维材料孔道内，形成深共晶溶剂复合膜。深共晶溶剂在受到二维材料的作用后，能够有效地降低深共晶溶剂的粘度，增加气体的渗透率。这类复合气体分离膜同时具有二维膜材料和深共晶溶剂的共同优势^[42]。换句话说，2D-SDESM 中超薄的二维膜材料为气体分离提供了优异的渗透性能；与此同时，由于不同气体之间在深共晶溶剂内溶解能力具有一定的差异，从而保证了其具有优异的选择性能。综合考虑选择性和渗透性，此类 2D-SDESM 极大的突破了聚合物膜中存在的“罗伯逊上限”。

这种新提出的二维支撑液体溶剂复合膜（2D-SDESM）材料为气体分离提供了一种新的方法，是众多新型复合气体分离膜中具有高稳定性和可重复使用特点的绿色复合膜之一。该复合膜的气体分离机制为“溶解-扩散-解吸附”，其性能主要和复合膜的材料以及深共晶溶剂的气体溶解度有关。因此在制备过程中，我们不需要考虑支撑膜孔径的大小，只需通过改变支撑膜的性质和深共晶溶剂的类型就能够有效的改善气体的渗透性能和选择性能，具有制备工艺简单、易操作和节约成本等优势。

1.4 2D-SDESM 研究进展

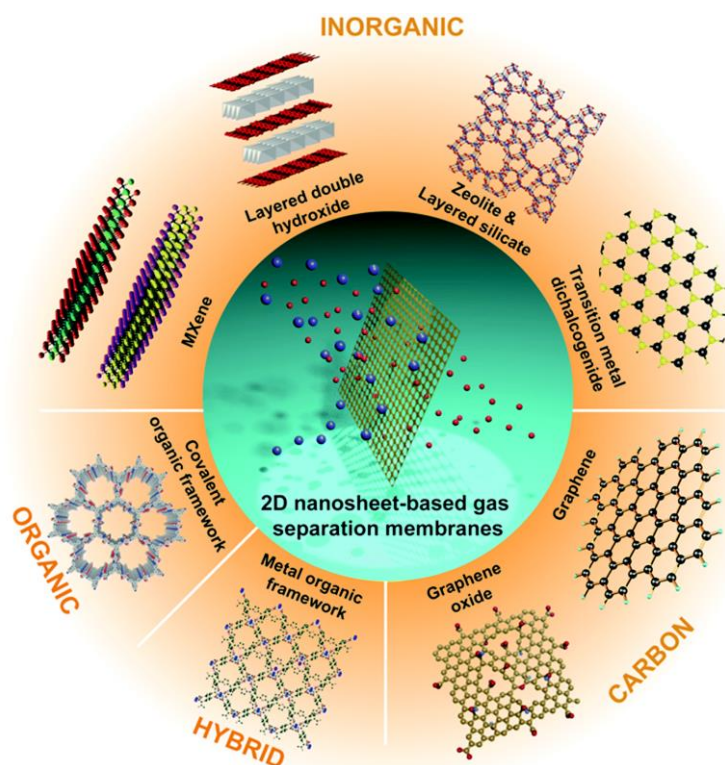
2D-SDESM 是由二维材料膜和深共晶溶剂组合而成的复合膜。近些年来，2D-SDESM 在气体分离领域表现出了非常大的应用潜力，一方面得益于日渐丰富的深共晶溶剂和二维材料的种类；另一方面得益于日渐成熟的膜制备技术。

1.4.1 二维材料的发展和应用

二维材料由于其具有特殊的尺寸特性，为基础研究和工业应用开辟了新的方向。特别是在 2004 年，石墨烯薄片的问世引发了二维材料的新革命。以石墨烯为代表的二维材料因其优异的性能，引起了人们对二维材料的大量研究，并且在电子、催化、储能和

传感等领域得到了广泛应用^[43]。除此之外，一些二维材料因具有独特的原子厚度尺寸，已经成为了气体分离膜的重要组成部分。

Kim 等人^[44]通过采用 CVD 的方法获得了具有缺陷的多层石墨烯膜，研究表明，随着石墨烯层数增加导致了气体 (O_2/N_2) 的渗透性降低，但是选择性能得到了有效提高。综合考虑选择性和渗透性，此类多层膜远远超过了聚合物膜中存在的 O_2/N_2 的分离上限。在二维材料中，氧化石墨烯 (GO) 作为石墨烯的重要衍生物，GO 表面因具有大量的官能团。因此在气体分离过程中，为特定气体分子的吸附提供了大量的吸附位点，增强了吸附作用；除此之外，GO 可以在水中分散便于加工，因此被广泛应用在气体分离领域^[45,46]。Jiang 等人^[47]通过采用硼酸盐交联的方法制备了超薄 ($<10\text{ nm}$) 的 GO 膜，实现了 CO_2 分子的快速传输，并且能够通过调整共价键合的硼酸盐基团进行精确控制 GO 纳米片的层间距，以此提高气体的分离性能。 CO_2 气体的渗透性能为 650 GPU， CO_2 的选择性 (CO_2/CH_4) 能达到 75，这是目前报道的 GO 基气体分离复合膜最好的分离性能。Peng 等人^[48]在纯 2D-MOF 纳米气体分离膜领域做了开创性的工作。他们利用特殊的工艺将层状 MOF 材料制备成了 1 nm 厚的 MOF 片，并采用特定的方法将其组装成了具有极高气体渗透性能的超薄膜，为 CO_2/H_2 分离提供了优异的筛选性能。从此，人们开展了关于 MOF 进行气体分离的研究，并取得了一系列研究成果^[49-53]。Mxenes 在 2011 年首次被报道，并且在气体分离领域表现出了巨大的应用潜力^[54]。Shen 等人^[55]制备出具有可调节气体传输特性的 20 nm 超薄 Mxene 层状气体分子筛膜。堆叠好的原始 Mxene 纳米膜具有非常优异的 H_2 渗透性能和选择性能， H_2 的渗透率高达 1584 GPU， H_2/CO_2 的选择性能为 27。更有意义的是，可以通过调节 Mxene 的纳米通道来实现选择性能的优化，从而更好的实现气体分离。该 Mxene 膜在高温和潮湿环境条件下同样具有稳定的气体分离性能，除此之外具有非常强的机械稳定性能。另外，有一些研究通过将二维材料和对 CO_2 具有较高亲和力的材料相结合所形成的复合纳米膜材料，同样具有较高的气体分离性能^[56-58]。

图 1-4 用于气体分离的二维膜材料^[59]Figure 1-4 Two-dimensional membrane materials for gas separation^[59]

1.4.2 深共晶溶剂的发展

2003 年, Abbott 等人^[60]第一次制备出了深共晶溶剂, 氢键供受体分别为尿素和氯化胆碱。研究发现该混合物具有安全、毒性低等特点^[61,62], 成为了一种新型的绿色离子液体替代品。此后, 随着人们对深共晶溶剂的深入研究, 发现了由各种各样的氢键供体和氢键受体所组成的深共晶溶剂^[63]。基于对胆碱类深共晶溶剂在电化学、CO₂ 溶解吸附、纳米技术催化等领域的大量研究。Muthu 等人^[64]首次利用氯化胆碱与烷醇胺一起使用, 研究了 CO₂ 的溶解吸附能力。研究表明, 与单独醇胺溶液相比, 深共晶溶剂的气体吸附能力更高, 并且吸附溶解能力会根据溶剂的不同发生明显的变化。后来, 他们通过在深共晶溶剂内加入不同含量的氯化胆碱, 当氯化胆碱与单乙醇胺的摩尔比为 1:8 时, 其 CO₂ 溶解度相比较其他溶液的溶解能力提高了 265%^[62]。

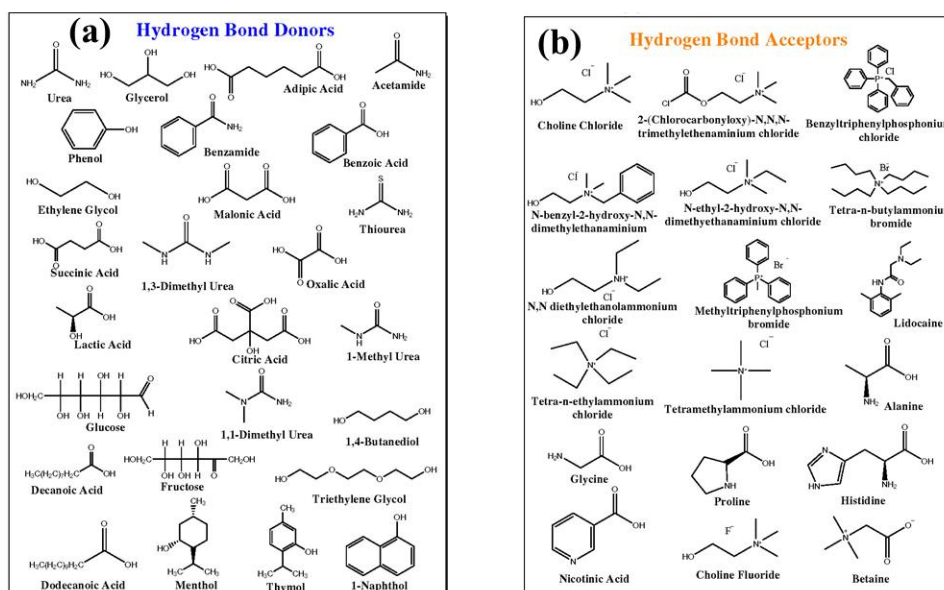


图 1-5 深共晶溶剂的氢键供受体，(a) 氢键供体，(b) 氢键受体^[63]

Figure 1-5 Hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor in deep eutectic solvent, (a) hydrogen bond donor, (b) hydrogen bond acceptor^[63]

为了研究深共晶溶剂吸附 CO_2 的机理。Ullah 等人^[66]采用了分子动力学的模拟方法，研究了深共晶溶剂吸附 CO_2 的微观机制。研究表明，深共晶溶剂在吸附 CO_2 的过程中，不是通过化学吸附，而是通过物理吸附进行吸附气体。除此之外，他们发现 CO_2 分子能够在深共晶溶剂表面停留很长一段时间，这就说明增加深共晶溶剂与 CO_2 的接触面积对吸附溶解 CO_2 有促进作用。Altamash 等人^[65]采用 RDG 等势面的方法可视化研究了 CO_2 与深共晶溶剂之间的相互作用，发现深共晶溶剂中的氢键供体和氢键受体之间能够形成氢键，并且 CO_2 主要吸附在氢键所形成的位置。因此，如果从深共晶溶剂中解吸 CO_2 分子，只需克服 CO_2 分子和深共晶溶剂分子之间的范德华力，而不改变深共晶溶剂的性质。这就表明深共晶溶剂具有可再生的性质，更加环保、节能。经过大量的 MD 和 DFT 模拟研究结果表明，氢键供体和氢键受体之间的氢键主导了氯化胆碱类深共晶溶剂吸附 CO_2 的能力^[66-68]。除此之外，氢键供受体的类型、比例以及水含量对 CO_2 的溶解度都有显著的影响^[69-74]。深共晶溶剂作为新型 CO_2 吸附剂之一，具有其他溶剂不具有的优点。然而，作为一种新型的材料，在工业及商业应用中仍然面临着众多挑战。近些年来，在气体分离领域人们对于深共晶溶剂的研究主要包括以下几个方面：（1）改变氢键供体和受体的链长、加入一些特定的官能团，以此来设计一些具有特殊性质的深共晶溶剂；（2）将深共晶溶剂与一些膜材料相结合形成复合气体分离膜；（3）制定更加优化的制备

过程，从而减少成本等；尤其是将深共晶溶剂与一些膜材料相结合构建成的深共晶溶剂支撑膜（SDESM），经过近些年的发展逐渐成熟，快速应用到气体分离领域，成为了具有优异分离性能的膜材料。

1.4.3 2D-SDESM 的发展

近些年来，由深共晶溶剂组成的支撑膜在各种分离过程中的应用越来越多。例如氨基酸分子分离、重金属分子分离和 CO_2 等气体分子分离等^[75-77]。相比较其他气体分子来说（ CH_4 、 N_2 、 H_2 ），因为深共晶溶剂对 CO_2 具有较强的溶解吸附能力，因此展现了极大的 CO_2 分离潜能。尤其是将深共晶溶剂与膜材料相结合形成的复合膜具有更大的应用价值；除此之外，深共晶溶剂和膜材料的快速发展为支撑膜的发展提供了便利条件^[81]。

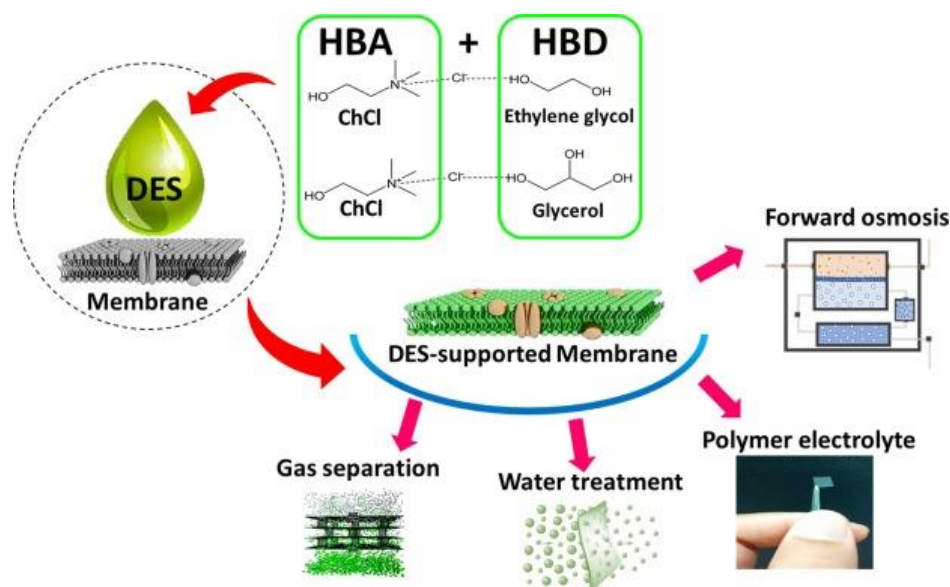


图 1-6 深共晶溶剂支撑膜示意图^[78]

Figure 1-6 Diagram of a deep eutectic solvent supported membrane^[78]

据报道所知，Amira 及其同事等人^[79]第一次制备出深共晶溶剂支撑膜，并成功应用到 CO_2 气体分离领域中。在这项研究中，利用聚合物膜的多孔表面来吸附深共晶溶剂，以此来提高气体的分离性能。结果表明， CO_2 分子的渗透性能高达 25.5×10^3 GPU，选择性能相比较纯聚合物膜来说增加了 2.7 倍。此次研究成果的发现，为深共晶溶剂复合膜在 CO_2 气体分离中的应用带来了希望。Craveiro 等人^[80]研究了聚四氟乙烯（PTFE）与氯化胆碱类深共晶溶剂组成复合膜的 CO_2 气体分离性能。研究结果表明复合膜对 CO_2 的选择性优于 N_2 和 CH_4 分子；由尿素作为氢键供体形成的深共晶溶剂显示出了更好的分离性能， CO_2 相对于 CH_4 和 N_2 的选择值分别为 30 和 18。其分离性能远远超过单纯聚合

物膜的分离性能，并且打破了聚合物膜存在的“罗伯逊上限”。

在 2019 年，浙江大学彭新生教授团队将深共晶溶剂填充到氧化石墨烯膜中并进行了气体分离性能的实验研究。值得注意的是，他们是首次在实验上成功合成了二维深共晶溶剂复合膜的团队^[82]。主要研究了深共晶溶剂的含量对 CO₂ 气体分离性能的影响，在此基础上又研究了膜的耐久性能和热稳定性能。研究表明，与 N₂、CH₄、H₂ 相比，深共晶溶剂复合膜对 CO₂ 具有更优异的选择性能，并且该复合膜具有非常强的热稳定性和耐久性，在长时间放置下，仍能保持非常优异的气体分离性能。此次研究成果的发现，开启了二维深共晶溶剂支撑膜在气体分离领域研究的先河，在此之后出现了大量研究。李等人^[83]利用 Mxene 材料与氯化胆碱类深共晶溶剂相结合制备了新型二维支撑膜材料，研究表明 Ti₃C₂T_x 支撑的深共晶溶剂膜材料显示了优异的 CO₂ 分离性能，同样具有非常优异的热稳定性和长期耐久性。CO₂ 的渗透性能高达 2.635×10^6 GPU，对 N₂、CH₄、H₂ 的选择性能分别为 319.15、249.01、12.38，展现出了非常优异的 CO₂ 分离性能。Mubasher 等人^[84]利用深共晶溶剂（ChCl 和 EG）、乙酸钠纤维素、氧化石墨烯合成了新型的深共晶溶剂支撑膜。研究表明该复合膜同样具有非常优异的稳定性和气体（CO₂）分离性能，CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 的选择性分别为 30.4 和 25.5。除此之外，研究还发现与单独的乙酸钠纤维素膜的分离性能相比，CO₂ 的选择性能提高了将近 2 倍。使用这些绿色环保的深共晶溶剂与具有可生物降解性的醋酸纤维素结合形成的复合气体分离膜材料，可以进一步推动深共晶溶剂成为一种高效的 CO₂ 捕获分离的绿色溶剂。除此之外，深共晶溶剂支撑膜同样被广泛应用在 C₂H₄/C₂H₆ 等气体分离中。Deng 等人^[77]报道了一系列关于深共晶溶剂支撑膜分离 C₂H₄/C₂H₆ 的研究。研究表明，与 ChCl/甘油、ChCl/乙醇所组成的深共晶溶剂相比，ChCl/乙二醇所组成的深共晶溶剂具有更好的气体分离性能，主要由于 ChCl 和乙二醇分子之间存在更多的特定氢键，从而更加有利于 C₂H₄ 吸附和分子传输。

总而言之，随着二维材料和深共晶溶剂的发展，为膜分离注入了新鲜的血液。所形成的复合膜结合了两者的优势，有效的提高了气体的分离性能。目前，大多数的研究开始聚焦于深共晶溶剂、二维材料的改性优化以及 2D-SDESM 气体分离的机制，在此有望突破限制膜分离发展的瓶颈。

1.4.4 2D-SDESM 的制备方法

经过近些年的发展，深共晶溶剂复合膜已广泛应用到各种气体分离环境中，大量的研究表明，复合膜的制备方法能够显著的影响气体分离的渗透性能和选择性能^[85,86]。如何能够科学有效的将深共晶溶剂和膜材料相结合，极大程度的影响了复合膜的气体分离性能、稳定性及耐久性。因此找到一种合适的制备方法对于提高复合膜的实用性至关重要。因为深共晶溶剂粘度较大，流动性差，将其填充到支撑膜中难度极大。近些年来，人们对于深共晶溶剂复合膜的制备方法做了大量研究，目前最为常用的方法有：浸渍法^[87]、基于压力的浸渍法^[76]和真空抽滤法^[82]。

浸渍法相比较其他方法而言，具有操作简单、制备和维护成本低等优势，成为了最常用的方法之一。Zhou 等人^[87]首次使用浸渍法在 24 小时内制备了一种基于 PTS-Asp 为支撑膜的深共晶溶剂复合膜；在另一项研究中，Dietz 等人^[88]利用浸渍法制备了 12 种不同类型的深共晶溶剂支撑膜。但是研究结果发现，由于深共晶溶剂的流动性差，使用常规浸渍法不能够有效将深共晶溶剂填充到支撑膜的孔隙内，极大的降低了膜的气体分离性能。为了能够有效的解决这个问题，则提出了压力浸渍法来制备深共晶溶剂复合膜。在浸渍的过程中添加一定的压力，将深共晶溶剂最大限度地填充到膜的空隙内，并且形成了均匀分布的形态；除此之外，还能通过控制压力的大小来调节深共晶溶剂支撑膜的厚度。Bin 等人^[76]首次采用了压力浸渍法制备了深共晶溶剂支撑膜，在压力为 1 bar 的环境下重复步骤 3 次，在支撑膜上制备了分布均匀的深共晶溶剂涂层。类似地，Dou 及其同事^[89]同样报道了一项类似的技术，用尼龙膜作为支撑材料制备深共晶溶剂复合膜，来选择性分离乙烯/乙烷，并评估了 10 种不同深共晶溶剂的分离性能。除此之外，真空抽滤法是目前实验室制备液体支撑膜最常用的方法之一，能够形成分布非常均匀的支撑膜。Lin 等人^[82]采用真空抽滤和浸渍相结合的方法，第一次制备出了二维支撑深共晶溶剂复合膜。首先利用真空抽滤的方法将 GO 分散体制备成多层 GO 薄膜，然后将深共晶溶剂滴在膜的表面，通过浸渍的方法将其浸渍到 GO 膜的纳米狭缝中，随后利用旋涂的方法去除膜表面多余的深共晶溶剂，进而研究 CO₂/N₂ 的气体分离性能。后来，他们利用相同的方法制备了以 MXene 为支撑膜的深共晶溶剂复合膜^[83]。尽管这种方法能够制备形态均匀的深共晶溶剂复合膜，但是成本较高，并且无法大规模的制备，限制了其使用。除了制造方法之外，制造参数、深共晶溶剂的特性以及支撑膜的特性对分离膜的性能

能都有重要的影响。降粘减阻法是改善复合均匀性和稳定性的重要方法之一。具体包括：高压 CO₂ 辅助法^[90]、升温降粘法^[91]、有机溶剂降粘法^[92]。

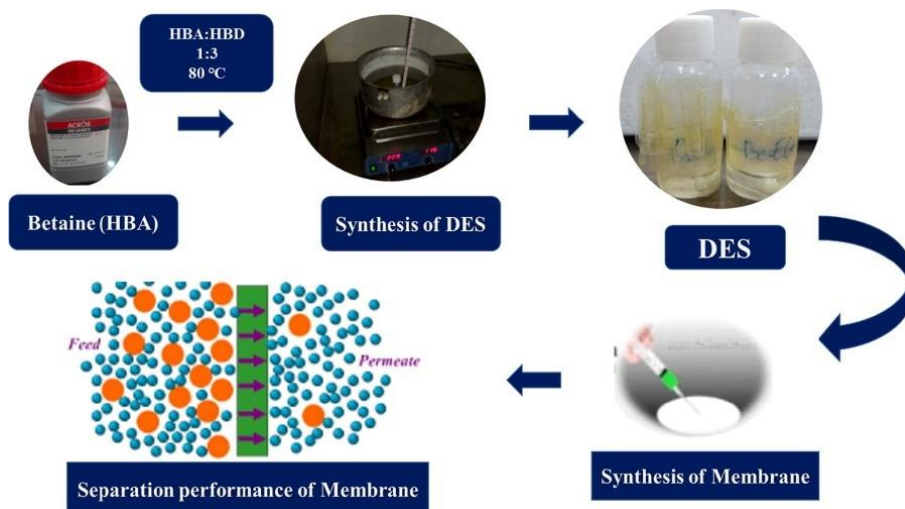


图 1-7 深共晶溶剂支撑膜制备过程^[93]

Figure 1-7 Deep eutectic solvent supported membrane preparation process^[93]

随着对深共晶溶剂支撑膜研究的加深，除了一些常规传统制备方法之外，又新生一些新的制备方法。例如，Delgado 和同事等人^[94]采用加入凝胶的方法制备了深共晶溶剂复合膜，制造出了具有改进特性的生物材料；另一种方法是采用聚合的方法制备深共晶溶剂复合膜。Dsouza 等人^[95]采用聚合的方法将三种不同的深共晶溶剂填充到 TFC-PA 膜内，极大的提高了水的渗透性，而不影响离子的排斥率。

综合考虑制备成本、操作简易程度及复合膜表面的分布形态，压力浸渍法是一种高效且快速的制备方法，具有显著的优势。随着复合膜制备技术的进步，能够为膜分离技术带来新的发展动力。

1.5 本论文的研究内容和意义

作为温室气体的一种重要组成成分，CO₂ 大量排放严重破坏了全球的生态环境。与此同时，CO₂ 作为重要的可再生资源具有非常大的使用价值。因此，探寻一种绿色高效、经济的 CO₂ 捕集方法迫在眉睫。作为新型的“绿色分离技术”，膜分离技术表现出了巨大的应用潜力及价值。2D-SDESM 作为一种新型的膜分离技术，仍处于发展阶段。在工业生产中如何制备出高效分离性能的 2D-SDESM，面临着巨大的技术挑战。目前大量的研究主要集中在膜材料与深共晶溶剂种类的筛选。在实验研究过程中对于气体分离的微

观机制尚不明确，优化策略尚不明晰，从而极大程度的限制了 2D-SDESM 的发展。而分子动力学模拟方法能够从微观结构、气体传输行为等方面阐明 2D-SDESM 高效分离 CO₂ 的微观机制，并且在膜的优化设计等方面具有优势。

大量研究结果表明，深共晶溶剂内氢键供受体的比例和支撑膜材料的性质是影响深共晶溶剂支撑膜气体分离性能的重要因素。基于此背景，本文主要采用分子动力学的模拟方法，研究氢键供受体的比例、GO 的层间距及氧化度对 GO-SDESM 气体分离性能的影响。本论文的具体研究内容如下：

(1) 氢键供受体比例对 GO-SDESM 气体分离性能的影响

大量的研究表明，氯化胆碱类深共晶溶剂具有优异的 CO₂ 溶解性能，氢键供受体的比例是影响 CO₂ 溶解性的主要因素之一。因此，如何确定氢键供受体的比例在制备 2D-SDESM 的过程中非常重要。本文选取了 ChCl 和 EG 分别作为氢键受体和氢键供体的深共晶溶剂和 GO 膜材料相结合。通过调控 ChCl 和 EG 之间的比例，探讨两者比例对 GO-SDESM 气体分离性能的影响。通过比较氢键供受体在不同比例之下 GO-SDESM 的气体渗透性能和选择性能，分析研究不同氢键供受体的比例与气体分离性能的关系。通过研究深共晶溶剂与气体之间的相互作用、ChCl 与 EG 之间的相互作用、气体溶解度、自由体积等参数揭示氢键供受体比例对气体分离机制的影响。

(2) 层间距对 GO-SDESM 气体分离性能的影响

前期的研究表明，与体相结构相比，受限状态下的深共晶溶剂的分布状态和性质具有明显的差异，进而影响了气体的分离性能。层间距的变化可以有效的改变受限空间的微观性质，进而影响深共晶溶剂的分布状态和气体的分离性能。基于此，本文研究了不同层间距对 GO-SDESM 的气体分离性能的影响。通过比较在不同层间距下 GO-SDESM 的气体渗透性能和选择性能、受限空间内深共晶溶剂的分布状态，分析不同层间距与气体分离性能和深共晶溶剂分布状态的关系。通过研究气体溶解度、深共晶溶剂的分布状态、深共晶溶剂与气体之间的相互作用、ChCl 与 EG 之间的相互作用、气体的传输行为等参数揭示层间距对气体分离机制的影响。

(3) 氧化度对 GO-SDESM 气体分离性能的影响

以往的研究结果表明，GO 因其表面具有大量的官能团，与受限空间内溶剂的分布状态具有密切的联系。因此，通过调整 GO 表面上含氧官能团的含量，有望改善 GO-

SDESM 内深共晶溶剂的分布，进而影响气体的分离性能。基于此，本文研究了不同氧化度对 GO-SDESM 气体分离性能的影响。通过比较在不同氧化度下 GO-SDESM 的气体渗透性和选择性、受限空间内深共晶溶剂的分布状态，分析不同氧化度与气体分离性能和深共晶溶剂的分布状态的关系。通过研究深共晶溶剂的分布状态、深共晶溶剂与气体之间的相互作用、ChCl 与 EG 之间的相互作用、气体的传输行为、自由体积等参数揭示氧化度对气体分离机制的影响。

本文通过采用分子动力学的模拟方法，研究 GO-SDESM 的气体（CO₂/N₂）分离性能和微观机制，并进一步研究 GO-SDESM 的构效关系与气体分离性能的关系。为后续制备新型的 2D-SDESM 以及膜的优化设计提供理论指导。

第 2 章 氢键供受体比例对 GO-SDESM 气体分离性能的影响

2.1 引言

深共晶溶剂 (Deep eutectic Solvent) 作为一种新的离子液体, 是由氢键供体和氢键受体组成的两元或者三元混合溶剂。在 2012 年, Leron RB 等人第一次证实了氯化胆碱 (ChCl) 和乙二醇 (EG) 组成的深共晶溶剂具有良好的 CO₂ 溶解性能, 其溶解性能远远超过普通的氨基溶剂等^[96]。随着膜技术的迅速发展, 为气体分离领域带来了新的活力, 深共晶溶剂复合膜逐渐进入到人们的研究视野并引起人们的广泛关注。浙江大学的彭等人首次利用 GO 和 Mxene 等二维材料与深共晶溶剂相结合, 制备出了 2D-SDESM 分离膜。研究发现该类复合膜表现出了优异的 CO₂ 分离性能, 其分离性能远远超过 2018 年制备出的聚合物深共晶溶剂复合膜^[82,83]。然而, 在实验研究中, 气体高效分离的微观机制尚未明确。前期大量的溶剂支撑膜研究中发现, 气体在复合膜中的分离实际为溶解扩散的过程, 气体的溶解度决定了气体扩散的驱动力, 在气体扩散过程中起到了决定性作用。而一些研究表明, 深共晶溶剂中氢键供体和氢键受体之间的比例是影响气体溶解度的主要因素之一。

基于此, 在本章中通过构建不同氢键供体和氢键受体比例下的 GO-SDESM (ChCl: EG=1:1、1:2、1:4、1:6、1:8、1:10) 模型, 首先研究了 GO-SDESM 的气体分离机制, 接着研究了深共晶溶剂中氢键供受体比例对 GO-SDESM 的 CO₂ 分离性能的影响, 并揭示其影响机制。

2.2 模型构建及模拟方法

2.2.1 模拟方法

在本章中采用了一种经典的计算模拟方法, 即全原子类型的分子动力学方法 (Molecular Dynamic Methods)。在模拟过程中所采用的力场主要是 OPLS-AA 力场, 并且所使用的力场参数均来自于文献中。在模拟及分析过程中, 主要采用了 Materials Studio、LAMMPS、VMD、MATLAB 等软件。其中 Materials Studio 主要用于绘制模型的整体结构; LAMMPS 主要用于分子动力学的计算、提取相互作用能、密度分布等相关参数; 在 VMD 软件内运行 TCL 编程语言程序以此来统计膜内和膜两侧气体数量的变化, 来计算

GO-SDESM 的渗透性能；MATLAB 主要用于绘制膜内气体和深共晶溶剂的平面分布密度图。

2.2.2 模型构建

深共晶溶剂模型：首先，我们采用 Materials Studio 软件构建本工作中所需要的深共晶溶剂分子模型，分别为 ChCl 和 EG，深共晶溶剂分子示意图如图 2-1 所示。根据以往的研究结果表明，深共晶溶剂分子的状态受氢键供体和氢键受体比例的影响，当 ChCl 和 EG 的摩尔比为 1:1 时，深共晶溶剂呈现为絮状半固态相；当 EG 含量增加时，呈现为液相；当 ChCl 含量增加时，呈现为固相^[97]。在本论文中主要研究的是液态深共晶溶剂的气体分离性能，因此所构建的模型体系中，ChCl 和 EG 两者摩尔比的比例在 1:1 到 1:10 之间。

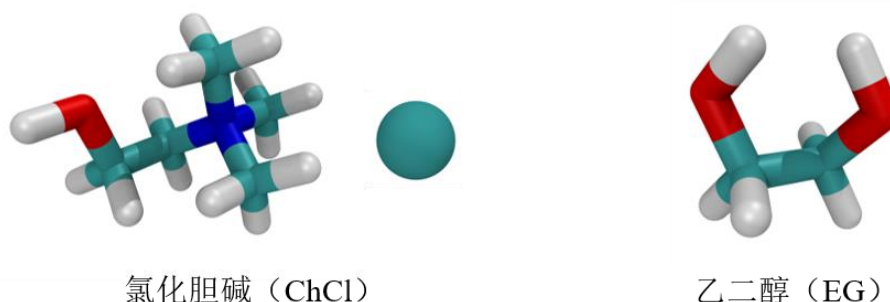


图 2-1 氯化胆碱/乙二醇分子示意图

Figure 2-1 The Schematic diagram of ChCl/EG structure

GO-SDESM 模型：如图 2-2 所示，构建了一个双腔室的系统模型来研究氧化石墨烯支撑的深共晶溶剂复合膜（GO-SDESM）的气体分离性能。首先，将两片长度为 4.2 nm 的氧化石墨烯（GO）片调整层间距至为 2.5 nm，来作为支撑膜材料，然后将有 40 个 ChCl 分子和 EG 分子组成的深共晶溶剂分子填充到 GO 片中间。在研究过程中，为了更好的比较氢键供体和氢键受体比例对气体分离性能的影响，始终维持深共晶溶剂内各个分子的总数不变。接着，在体系的左右两侧分别构建一个真空层，在左侧真空层内分别添加 200 个 CO₂ 分子和 200 个 N₂ 分子，作为气体分子的进料室，初始压强设置为 5 MPa；将右侧的真空层设置为长度为 15 nm 的渗透室，压强设置为 0 MPa。同时，因为所建模型具有周期性，为了防止气体分子不经过分离膜就从进料室向渗透室进行扩散，因此在进料室和渗透室的左右两侧分别放置了两个刚性的 He 板（忽略 He 板与其他分子之间的相互作用）。最终，整个模型的体积为 3.3 × 8.1 × 30 nm³。在 X、Y、Z 三个方向上都添

加了周期性边界条件。除此之外，在模拟过程中，除了 GO 片上的羟基和羰基等基团分子可动外，氧化石墨烯其余的骨架原子以及 He 板都进行了固定设置。

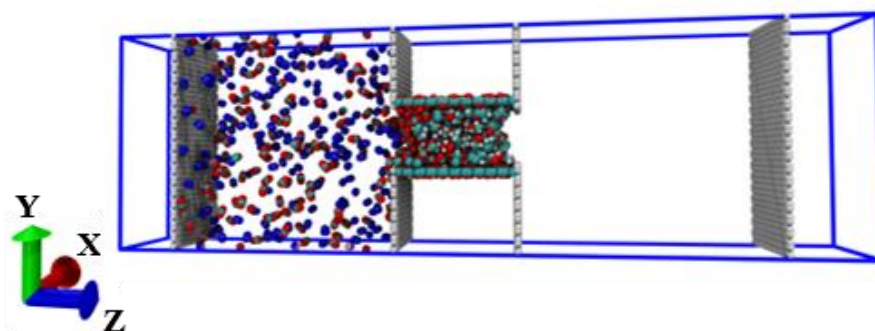


图 2-2 GO-SDESM 的气体分离的示意图；两侧为固定的 He 板

Figure 2-2 The model diagram of GO-SDESM for gas separation; the He plates are fixed on the both sides

2.2.3 参数设置

在模拟过程中，通过采用 LAMMPS 软件包进行分子动力学的模拟计算。模拟计算结束之后，采用 VMD 软件进行可视化轨迹处理并提取相关数据。在模拟的各个模型中，针对深共晶溶剂和 GO 内的各个原子均采用 OPLS-AA 力场^[98]；针对气体中的 CO₂ 和 N₂ 分子选取三原子点模型；其中，对于 N₂ 分子而言，为了更加有效的反映出其中心位置，我们在 N₂ 分子的中心位置引入了一个只有电荷没有质量的虚拟原子 P。该虚拟原子不会与其他分子中的原子产生静电相互作用^[99,100]。在模拟过程中，采用 12-6 Lennard-Jones 势来计算 Van der Waals (VDW) 相互作用。之前的研究结果已经表明，该力场参数和气体分子的模型能够有效的描述深共晶溶剂、氧化石墨烯和气体分子之间的相互作用。本章中所有原子的 LJ 参数以及电荷主要是通过参考文献获得^[101,102]。通过采用 PPPM 的方法计算分子之间的远程静电作用^[103]，所采取的耦合截断长度为 1.2 nm，当两个原子之间的距离超过 1.2 nm 时，两者之间不进行相互作用的计算。上述体系中所有分子内的原子的关键参数均已列举在表 2-1 中。

表 2-1 各个分子中原子的电荷和参数
Table 2-1 The charges and parameters of atoms in each molecule

Molecules	Element	Charge(e)	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
Gas	N (N ₂)	-0.4040	0.0728	3.3180
	P (N ₂)	0.8080	0.0000	0.0000
	C (CO ₂)	0.6500	0.0559	2.7570
	O (CO ₂)	-0.3250	0.1600	2.5650
GO	C (sp ²)	0.0000	0.0700	3.5500
	C (Epoxide)	0.1400	0.0660	3.5000
	C (Hydroxyl)	0.1500	0.0700	3.5500
	O (Hydroxyl)	-0.5850	0.1700	3.0000
	O (Epoxide)	-0.2800	0.1400	2.9000
	H (Hydroxyl)	0.4350	0.4600	0.4000
EG	C	0.1450	0.0660	3.5000
	H	0.0600	0.0300	2.5000
	O (Hydroxyl)	-0.7000	0.1700	3.0700
	H (Hydroxyl)	0.4350	0.0300	2.5000
ChCl	Cl	-1.0000	0.7100	4.0200
	C2	0.1450	0.0660	3.5000
	N	-0.2600	0.1700	3.2500
	C3	0.1300	0.0660	3.5000
	O (Hydroxyl)	-0.6830	0.1700	3.1200
	H (Hydroxyl)	0.4180	0.0000	0.0000
	H	0.0600	0.0300	2.5000

本章中所有模拟均是采用 Nose-Hoover 温控方法。模拟时，运行一步的时长设置为 1 fs，隔 1000 步统计一次相关数据。整个模拟系统是在 298 K 温度下的正则系统(NVT) 中进行^[103]。为了使模拟达到最终平衡的状态，经过多次模拟尝试，最终将模拟时间定为 20 ns。前 5 ns 进行系统平衡，采取后 15 ns 的模拟数据进行统计计算。在本章中，除了采取分子动力学的模拟方法外，文中还涉及到部分量化计算，来计算深共晶溶剂和气体分子之间的结合能，以此来验证分子动力学中的部分相互作用能结果。该部分的量化计

算采用高斯 (Gaussian) 软件, 通过计算 DFT 中的独立梯度模型来描述深共晶溶剂与气体分子之间吸附强弱。

2.3 结果与讨论

2.3.1 不同摩尔比对 GO-SDESM 的气体分离性能的影响

大量研究结果表明, 氯化胆碱类深共晶溶剂内氢键供受体的比例是影响 CO_2 气体溶解性能的主要因素之一^[62]。而气体溶解性能是影响气体扩散驱动力的决定性因素。基于此, 我们首先研究了 ChCl 和 EG 的摩尔比分别在 1:1、1:2、1:4、1:6、1:8、1:10 情况下, 6 个体系的 GO-SDESM 的气体分离性能, 结果如图 2-3 和 2-4 所示。从图中可以发现, 氢键供受体在不同的比例之下, GO-SDESM 的气体分离性能差异非常明显, 这就说明氢键供受体的摩尔比含量对气体的分离性能影响很大。

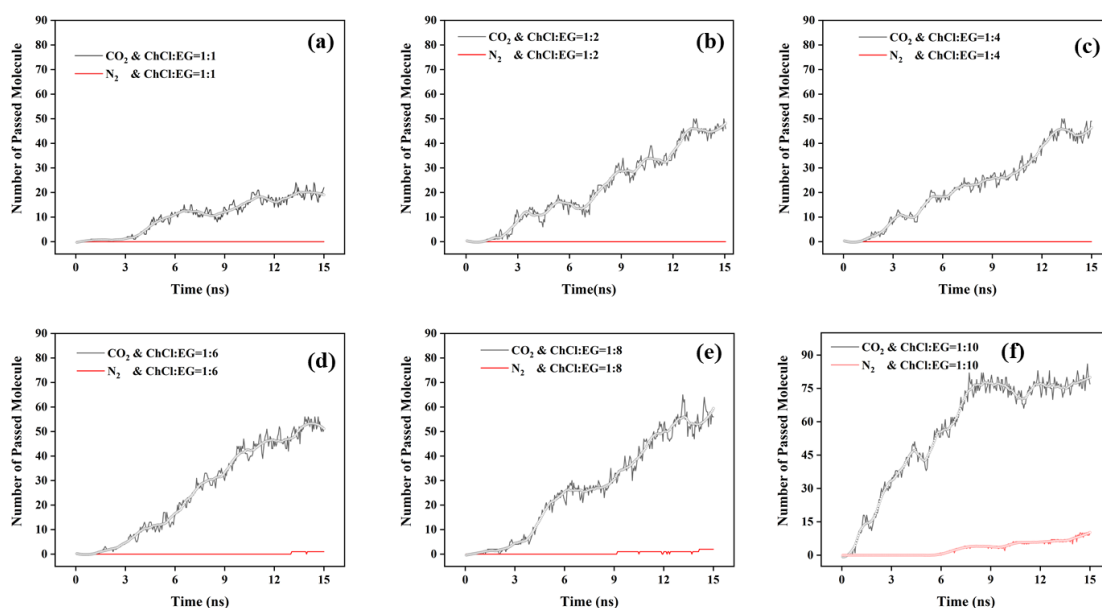


图 2-3 ChCl/EG 在不同摩尔比下, 气体分子的渗透数目

Figure 2-3 The number of gas molecules permeated by ChCl/EG at different molar ratios

图 2-3 主要描述了 ChCl 和 EG 在不同比例之下, 随着模拟时间的变化, CO_2 和 N_2 分子渗透数目的变化趋势。根据图 2-3 中气体渗透数目曲线的变化趋势可知, 随着模拟时间的增加, CO_2 分子的渗透数量远远高于 N_2 分子的渗透数量, 并且随着模拟时间的增加, 气体分子渗透的数目开始趋向于平衡。造成这种现象的原因是, 随着模拟的开始, 进气室内大量的气体分子进入 GO-SDESM 并溶解于深共晶溶剂内, 然后逐步扩散到渗透室内。此时进气室内的气体数量开始下降, 从而引起了进气室内气体压强的降低, 气

体压强不足以提供扩散的驱动力，最终使膜分离达到平衡状态。我们在研究气体分离时主要考察气体分离膜的最高效的气体分离性能，因此在模拟研究过程中选取了 GO-SDESM 在分离气体时最稳定的时间段进行研究分析。而在实验研究或者生产应用中，可以通过采用不断地向进气室内补充气体或者加压的方法，以此来解决气体进料室内压强降低的现象。

为了更加清楚地比较在不同条件下 GO-SDESM 的气体分离性能，我们采用了线性回归的方法对图 2-3 内的曲线进行处理，分别计算出了 CO₂ (N₂) 的渗透性能和选择性能^[104]，结果如图 2-4 所示。

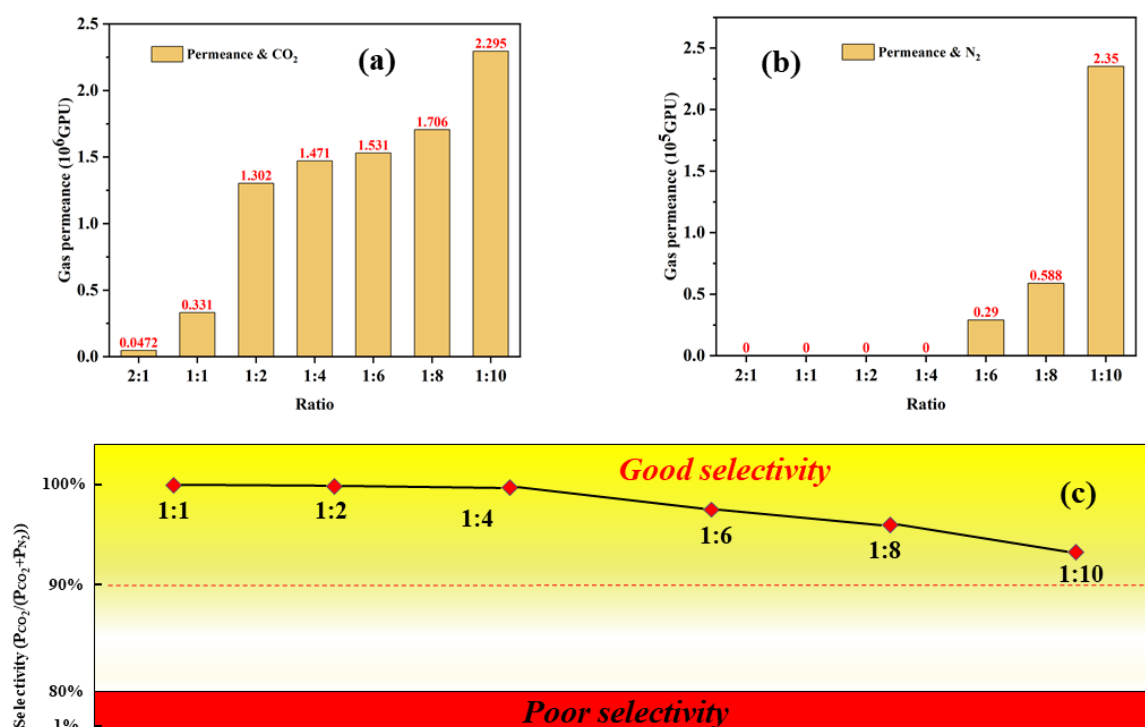


图 2-4 ChCl/EG 摩尔比对 GO-SDESM 的渗透性和选择性的影响; (a) CO₂ 的渗透率, (b) N₂ 的渗透率, (c) CO₂ 对 N₂ 的选择性

Figure 2-4 The permeability and selectivity of GO-SDESM modulated by the ChCl/EG molar ratios; (a) the permeance of CO₂, (b) the permeance of N₂, (c) the selectivity of CO₂ over N₂

从图 2-4 中可以发现，随着深共晶溶剂中 EG 摩尔比含量的增加，CO₂ 和 N₂ 的渗透率都呈现增加的趋势。对于 CO₂ 而言，当 ChCl 与 EG 的摩尔比从 1:1 变化到 1:10 时，CO₂ 的渗透率则从 0.331×10^6 GPU(GPU, 渗透率单位)增加到 2.295×10^6 GPU,其渗透率增加了将近 6 倍左右。当 ChCl 与 EG 的比例从 1:1 变化到 1:2 时，其渗透率出现了突增的现象，而当两者的比例在 1:2 到 1:10 区间变化时，其渗透率增加的趋势比较平稳。对于 N₂ 而言，当 ChCl 和 EG 的比例从 1:1 变化到 1:4 时，发现几乎没有 N₂ 分子能够渗透

过 GO-SDESM, 此时认为 N_2 的渗透率为 0 GPU; 当 EG 的摩尔比进一步增加时, N_2 的渗透率发生了突增的现象, 从 0 GPU 增加到 0.29×10^5 GPU。当 EG 的含量进一步增加时, N_2 的渗透率又发生了成倍数的增加。

气体分离膜的分离性能包含气体的渗透性能和选择性能。在以往的研究中, 通常采用 CO_2 渗透率与 N_2 渗透率的比值代表 CO_2 的选择性能。但是, 在此次研究工作中我们发现 N_2 的渗透率非常低, 有时 N_2 的渗透率为 0 GPU。因此采用了新的计算方式来描述气体的选择性能。具体表达见公式 2-1:

$$Selectivity = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2} + P_{N_2}} \quad (2-1)$$

式中, P_{CO_2} 代表 CO_2 气体的渗透率, GPU; P_{N_2} 代表 N_2 气体的渗透率, GPU。

在一定条件下, 渗透室内各种气体的含量与其渗透率成正比。因此, 可以将渗透室内 CO_2 含量所占全部气体的百分比作为描述气体分离性能优异程度的标准。换句话说就是渗透室内 CO_2 含量越高, 则代表 CO_2 的选择性能越优异, 反之则越差。如图 2-4 (c) 所示, 我们发现当 ChCl 和 EG 的摩尔比在 1:1 和 1:4 之间变化时, 此时 N_2 的渗透率为 0, 因此 CO_2 的含量为 100%, 在此条件下 GO-SDESM 能够保持非常优异的气体选择性能。然而, 随着 EG 含量的进一步增加时, 气体的选择性能开始呈现逐步下降的趋势。具体的计算结果见表 2-2。

表 2-2 ChCl/EG 摩尔比对 GO-SDESM 气体选择性的影响

Table 2-2 The gas selectivity of GO-SDESM modulated by the ChCl/EG molar ratios

ChCl/EG	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10
Selectivity (%)	100	100	100	98.77	96.93	91.98

2.3.2 GO-SDESM 的气体分离机制

在上节中, 主要计算讨论了在不同氢键供体和氢键受体比例下, GO-SDESM 的气体分离性能。研究结果表明, 在不同的比例之下 GO-SDESM 都具有一定的 CO_2 分离性能。为了进一步揭示其气体分离的微观机制, 选取特定的氢键供体和氢键受体比例的深共晶溶剂 (ChCl:EG=1:2) 所构成的 GO-SDESM 进行研究。

图 2-5 (a) 描述了 ChCl 和 EG 的比例为 1:2 情况下, CO_2 和 N_2 气体分子渗透数目随着模拟时间增加的变化情况。从图中可以发现, CO_2 分子在极短的时间内就可以渗透

扩散过分离膜，其渗透率值高达 1.302×10^6 GPU，此时该分离膜的渗透性能已经远远优越于市场上所流行的一些商业气体分离膜材料^[105]。从图中还可以看出，N₂ 气体分子几乎不能透过复合膜，因此能够有效地阻止 N₂ 分子的扩散。从而表现出非常优异的 CO₂ (N₂) 选择性能。

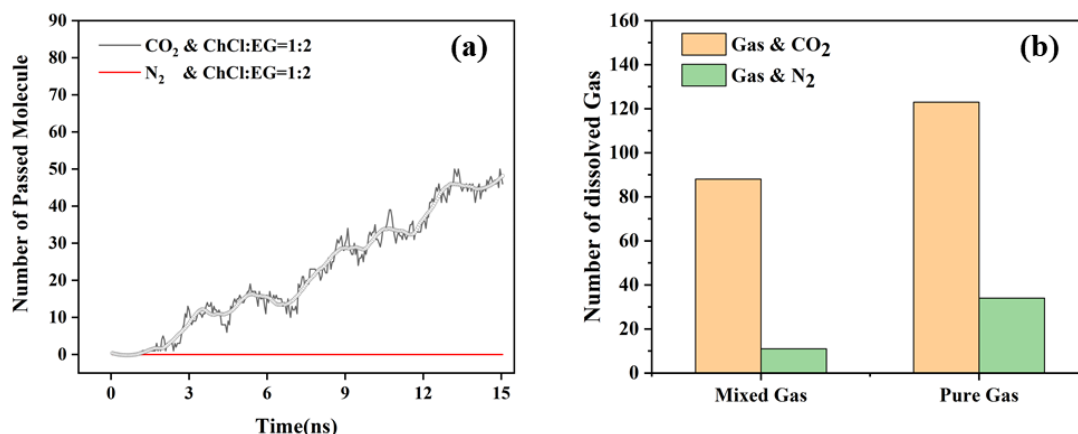


图 2-5 (a) 通过 GO-SDESM 的气体分子数目; (b) 溶解在 GO-SDESM 中的气体分子数目
 Figure 2-5 (a) The number of gas molecules passed through GO-SDESM; (b) the number of gas molecules dissolved in the GO-SDESM

前期大量研究结果表明，溶剂支撑膜在气体分离过程中的机制为溶解扩散机制。气体分子在进行跨膜运输时主要分为两个过程：首先，气体分子溶解在深共晶溶剂内；然后气体分子在深共晶溶剂内进行扩散。因此，GO-SDESM 在进行气体分离的过程中，同样可以从气体溶解性和气体扩散过程两个方面来揭示其分离机制。

深共晶溶剂的气体溶解度是影响气体渗透扩散的重要因素之一。气体溶解度越大，在支撑膜两侧产生的气体浓度差越大，所产生的浓度差就是气体分子进行渗透扩散的驱动力。由此可知，溶解度越大，扩散驱动力越大，反之亦然。而影响支撑膜气体溶解度的因素通常包括吸附位点和相互作用能两个方面。首先考虑气体吸附位点，我们分别计算了气体分子在混合气体和纯气体情况下的溶解度，结果如图 2-5 (b) 所示。从图中可以发现，两种气体的溶解度情况有所不同。在混合气体情况下，溶解于支撑膜内深共晶溶剂的 CO₂ 分子数目约为 85 个，N₂ 分子仅仅 10 个左右，CO₂ 分子溶解的数量约为 N₂ 分子的 8 倍。这就说明在 GO-SDESM 分离膜两侧，CO₂ 产生的扩散驱动力大约是 N₂ 扩散驱动力的 8 倍。在纯气体情况下，发现 CO₂ 和 N₂ 的溶解度都高于混合气体情况下的溶解度，但是 CO₂ 与 N₂ 溶解度的比值却低于混合气体情况下的比值。这主要是由于 CO₂ 和 N₂ 分子两者之间存在着竞争吸附的现象所造成。在混合气体情况下，由于深共晶溶

剂与 CO_2 的相互作用能强于 N_2 ，在气体溶解的过程会优先吸附 CO_2 ，此时 CO_2 优先占据支撑膜内的空间位置和吸附位置，从而阻止 N_2 分子在该位置吸附。但是在纯气体情况下，不会出现这种竞争吸附的现象。这也就说明在混合气体情况下，更利于 CO_2 扩散，不利于 N_2 扩散。

以往的研究结果表明，气体与深共晶溶剂之间的相互作用也是影响气体溶解度的一个重要因素。气体与深共晶溶剂之间的相互作用代表着两者之间的亲和力。通常来说相互作用能越大代表着两者之间的亲和力越强，亲和力越强则会吸附更多的气体分子，进而增加其溶解度；反之亦然。因此，我们首先计算了气体分子与深共晶溶剂之间的相互作用，结果如图 2-6 (a) 所示。从图 2-6 (a) 中可以看出， CO_2 与深共晶溶剂之间的相互作用能 (-3.2 kcal/mol) 远远大于 N_2 与深共晶溶剂之间的相互作用能 (-0.8 kcal/mol)，其值大约是 N_2 与深共晶溶剂之间相互作用能的 4 倍。这就意味着 CO_2 与深共晶溶剂之间的亲和力要强于 N_2 与深共晶溶剂之间的亲和力，一方面说明了 CO_2 在深共晶溶剂内的溶解度要大于 N_2 在深共晶溶剂内的溶解度；另一方面说明了深共晶溶剂会优先吸附 CO_2 ，占据气体的吸附位点。这与前面讨论的结果一致。

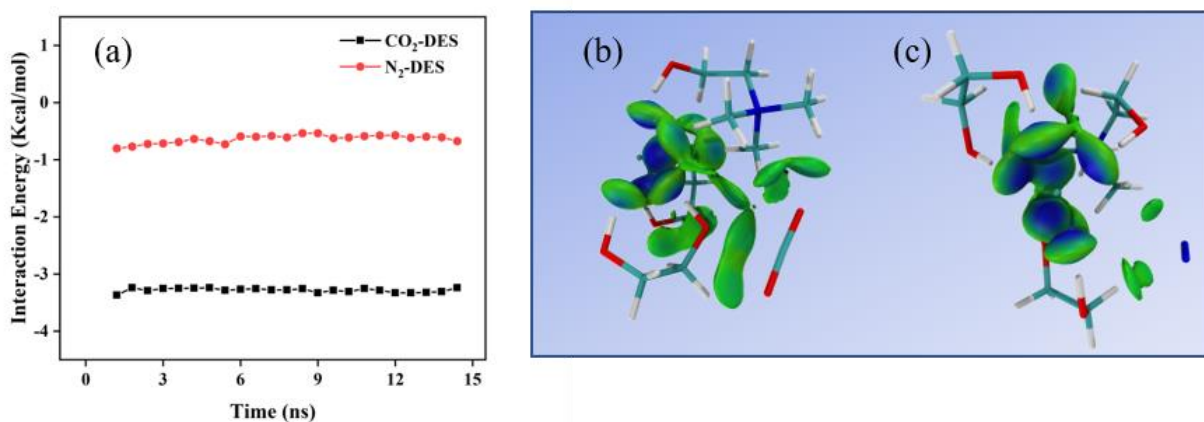


图 2-6 (a) 气体与深共晶溶剂相互作用能随模拟时间的变化，(b) 深共晶溶剂与 CO_2 的独立梯度模型 (IGM) 等势面，(c) DES 与 N_2 的独立梯度模型 (IGM) 等面；弱相互吸引作用绿色等面显示，强相互吸引作用蓝色等面显示，排斥作用红色等面显示

Figure 2-6 (a) The interaction energy between the gas and DESs changing with simulation time, (b) Independent Gradient Model (IGM) iso-surfaces of DES and CO_2 , (c) Independent Gradient Model (IGM) iso-surfaces of DES and N_2 ; Weak attractions are displayed with green iso-surface, and strong attractions are displayed with blue iso-surface, repulsions are displayed with red iso-surface

为了进一步揭示气体分子与深共晶溶剂分子之间原子级别相互作用的机制，我们采用了独立梯度模型的方法来计算分子间的相互作用。最后利用可视化软件 VMD 绘制分

子之间相互作用的类型和强弱视图。不同颜色的 IGM 等势面代表着不同的强弱相互作用。计算结果如图 2-6 (b) 所示, 根据深共晶溶剂分子与气体分子之间等势面的情况可知, 深共晶溶剂分子与 CO_2 分子之间具有更多的绿色等势面。这就说明 CO_2 分子与深共晶溶剂分子之间的相互作用很强; 对于 N_2 而言, N_2 分子与深共晶溶剂分子之间的绿色等势面面积非常小, 这就意味着 N_2 分子与深共晶溶剂之间的相互作用非常弱。从原子级别角度进一步证实了深共晶溶剂分子与 CO_2 分子的亲和力要强于与 N_2 分子之间的亲和力。综合考虑气体与深共晶溶剂之间的相互作用和吸附位点两个方面可知, CO_2 在 GO-SDESM 内的溶解度更高, 从而产生了更大的扩散驱动力, 更有利于渗透扩散; 对 N_2 而言, 正好相反。

前面, 主要讨论了由气体溶解度而引起的扩散驱动力。研究结果表明, 与 N_2 相比, 深共晶溶剂内能够溶解更多的 CO_2 分子, 进而产生了更大的扩散驱动力。然而, 气体在渗透扩散的过程中不仅仅存在着驱动力, 还存在着一定的扩散阻力。这种阻力主要来源于气体与深共晶溶剂之间的相互作用。相互作用能的大小则代表着气体分子从一个吸附位点跳跃到另一个吸附位点需要克服能量势垒的高低。从图 2-6 (a) 中可以看出, CO_2 分子扩散的阻力大于 N_2 分子的扩散阻力。综合考虑气体扩散的驱动力和阻力, 发现 CO_2 的扩散驱动力要大于扩散阻力, 因此具有良好的渗透性能。分离膜的气体选择性能主要与气体在 GO-SDESM 内的渗透率有关。从上面的讨论中可知, CO_2 的渗透率大, 而 N_2 的渗透率低, 说明该复合膜具有优异的 CO_2 分离性能。通过对气体渗透扩散机制的研究, 我们发现气体与深共晶溶剂之间的相互作用差异是决定复合膜具有优异气体分离性能的主要原因。

2.3.3 不同摩尔比对 GO-SDESM 气体分离机制的影响

从图 2-3 和图 2-4 可知, 氢键供受体的比例对气体的分离性能有着重要的影响。下面, 我们将深入讨论氢键供受体比例对气体分离机制的影响。

在上一节中, 主要讨论了 GO-DESM 的气体分离机制, 研究结果表明深共晶溶剂与气体之间的相互作用是影响气体分离性能的主要因素。我们研究的深共晶溶剂主要是由 ChCl 和 EG 两部分组成, 而两者的比例的变化有可能会对深共晶溶剂与气体分子之间的相互作用产生影响。基于此, 我们首先计算了 ChCl 和 EG 在不同比例之下, 深共晶溶剂与气体分子之间的相互作用, 计算结果如图 2-7 (a) 所示

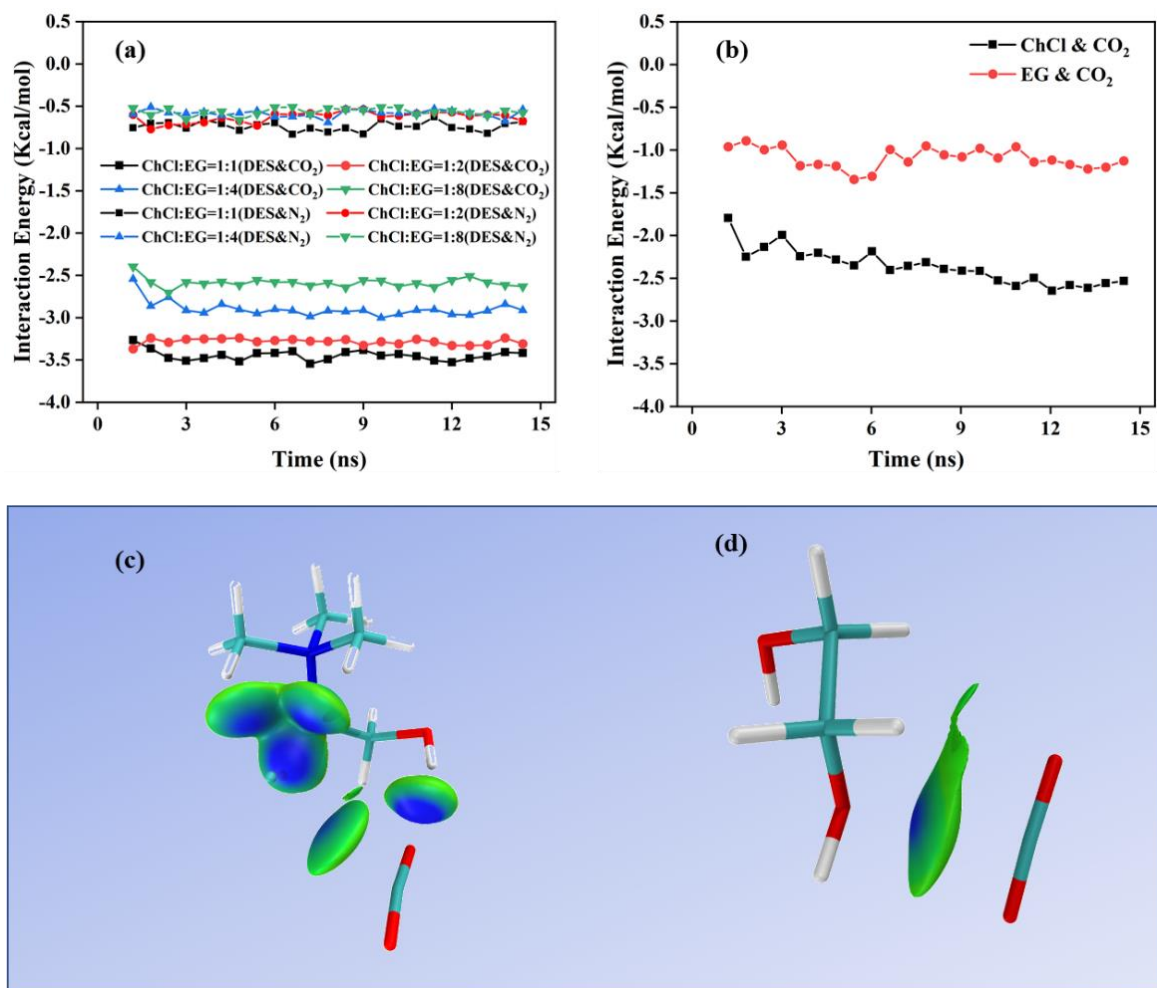


图 2-7 (a) 不同 EG/ChCl 摩尔比时 DES 与 CO₂ 的相互作用能; (b) EG/ChCl 摩尔比为 1:1 时, ChCl (EG) 与 CO₂ 的相互作用能; (c) ChCl 和 CO₂ 的独立梯度模型等势面 (IGM); (d) EG 和 CO₂ 的独立梯度模型等势面 (IGM); 弱相互吸引作用绿色等面显示, 强相互吸引作用蓝色等面显示, 排斥作用红色等面显示

Figure 2-7 (a) The interaction energies between DES and CO₂ with the different EG/ChCl molar ratio; (b) The interaction energy between ChCl (EG) and CO₂ with EG/ChCl molar ratio of 1:1; (c) Independent Gradient Model (IGM) iso-surfaces of ChCl and CO₂, (d) Independent Gradient Model (IGM) iso-surfaces of EG and CO₂; Weak attractions are displayed with green iso-surface, and strong attractions are displayed with blue iso-surface, repulsions are displayed with red iso-surface

从图 2-7 (a) 可知, 随着 ChCl 和 EG 含量的变化, 深共晶溶剂与气体分子之间的相互作用发生了明显的变化, 这就说明 ChCl 和 EG 比例的变化对深共晶溶剂与气体之间的相互作用影响很大。对于 N₂ 而言, 随着 ChCl 和 EG 比例的变化, 深共晶溶剂分子与 N₂ 分子之间的相互作用变化程度非常小, 几乎保持不变。主要是因为深共晶溶剂与 N₂ 分子之间的相互作用本来就非常低, 因此 ChCl 和 EG 两者含量的变化对其影响非常小。对于 CO₂ 来说, 其变化趋势却发生了明显的变化。随着 EG 含量的增加, 深共晶溶

剂与 CO₂ 之间的相互作用呈现逐渐下降的趋势。当 ChCl 与 EG 的比例为 1:1 时，深共晶溶剂与 CO₂ 之间的相互作用为 -3.5 kcal/mol；当两者之间的比例变为 1:10 时，深共晶溶剂与 CO₂ 之间的相互作用能降低到 -2.5 kcal/mol，下降了将近 30%。为了进一步研究深共晶溶剂与 CO₂ 分子之间相互作用能降低的原因。我们分别计算了深共晶溶剂中 ChCl 和 EG 两者与 CO₂ 之间的相互作用，研究结果如图 2-7 (b) 所示。从图中可以看出 ChCl 与 CO₂ 分子之间的相互作用远远大于 EG 与 CO₂ 分子之间的相互作用，EG 与 CO₂ 的相互作用能值是 -1 kcal/mol，而 ChCl 与 CO₂ 的相互作用能值是其 2 倍左右 (-2.3 kcal/mol)。因此，可以得出深共晶溶剂在吸引 CO₂ 的时候，ChCl 分子占主导地位。随着 ChCl 含量降低，EG 含量升高时，深共晶溶剂与 CO₂ 分子之间的相互作用能降低。为了进一步揭示 ChCl、EG 分子和 CO₂ 分子之间原子级别相互作用的机制，同样利用独立梯度模型的方法来计算研究分子间的强弱相互作用，结果如图 2-7 (c)、2-7 (d) 所示。从图中明显可以看出，ChCl 分子与 CO₂ 分子之间具有更多的蓝绿色等势面，这就说明 ChCl 与 CO₂ 分子之间的相互作用更强，这与前面计算结果一致。

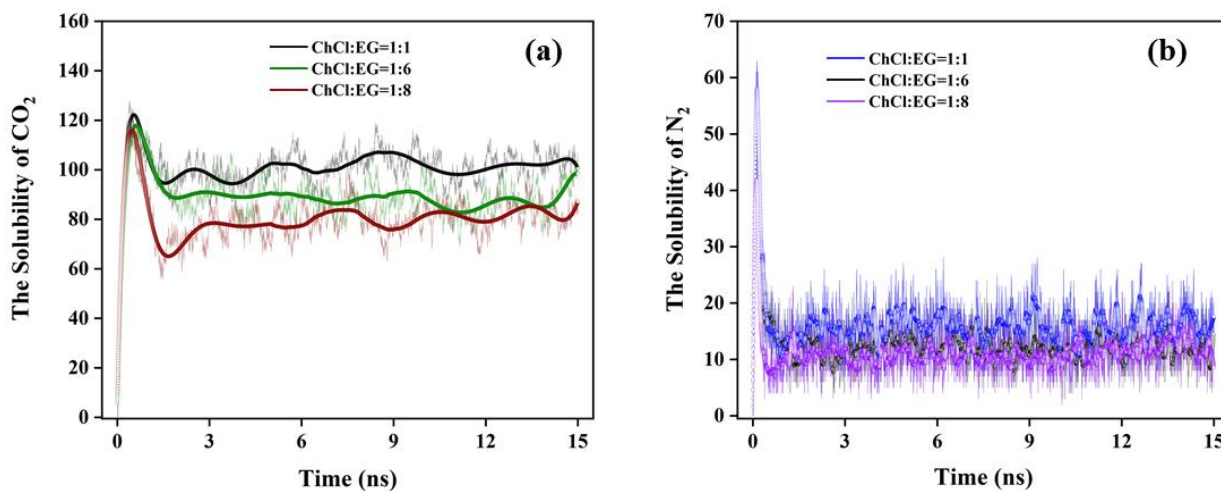


图 2-8 ChCl/EG 摩尔比对 GO-SDESM 气体溶解性的影响；(a) CO₂ 的溶解性，(b) N₂ 的溶解性
 Figure 2-8 The gas solubility of GO-SDESM modulated by the ChCl/EG molar ratios; (a) solubility of CO₂, (b) solubility of N₂

根据相互作用能与气体溶解度的关系可知，随着 EG 摩尔比含量的增加，CO₂ 的溶解度呈现下降的趋势，而 N₂ 的溶解度几乎保持不变。因此，我们分别统计了 ChCl 和 EG 在不同比例之下 CO₂ 和 N₂ 的溶解度，结果如图 2-8 所示。从图中可以发现当 ChCl 与 EG 的比例为 1:1 时，CO₂ 分子溶解的数目为 100 左右，当 ChCl 与 EG 的比例变为 1:8 时，此时 CO₂ 分子溶解数目减少到 70 左右。对于 N₂ 而言，随着 ChCl 和 EG 比例的变

化, N_2 分子溶解的数目始终保持在 15 左右。与此同时, 我们分别计算了 ChCl 和 EG 与 CO_2 分子之间的径向分布函数 (RDF)。以此来研究 ChCl 和 EG 与 CO_2 分子之间的吸附状态, 进一步解释 CO_2 溶解数目变化的原因, 结果如图 2-9 所示。横坐标的意义为 ChCl 和 EG 分子中的原子与 CO_2 分子中 C 原子的距离。纵坐标峰值第一次出现时横坐标距离越短, 代表着两分子之间的相互作用越强。从图 2-9 可以看出, ChCl 与 CO_2 分子之间的距离更短, 这就说明 ChCl 与 CO_2 之间的吸引能力更强, 这与前面讨论的结果一致。另一方面, RDF 曲线的积分值面积代表着该分子吸引的气体分子数目。从图中可以看出随着 ChCl 和 EG 比例的变化, ChCl 与 CO_2 的 RDF 曲线所形成的区域积分值大于 EG 与 CO_2 的 RDF 曲线所形成的区域积分值。这就说明深共晶溶剂在吸附溶解 CO_2 的过程中, ChCl 占主导地位。同时, 我们发现随着 ChCl 含量降低, EG 含量升高的过程中, 虽然在 EG 周围的 CO_2 数量有所增加, 但是增加的数量微乎其微, 但是 ChCl 周围的 CO_2 数量降低的非常多。综合考虑两者周围气体分子数目变化的趋势, 发现随着 EG 摩尔比含量的增加, 溶解于深共晶溶剂内的 CO_2 分子数目开始下降, 这与上述结果一致。

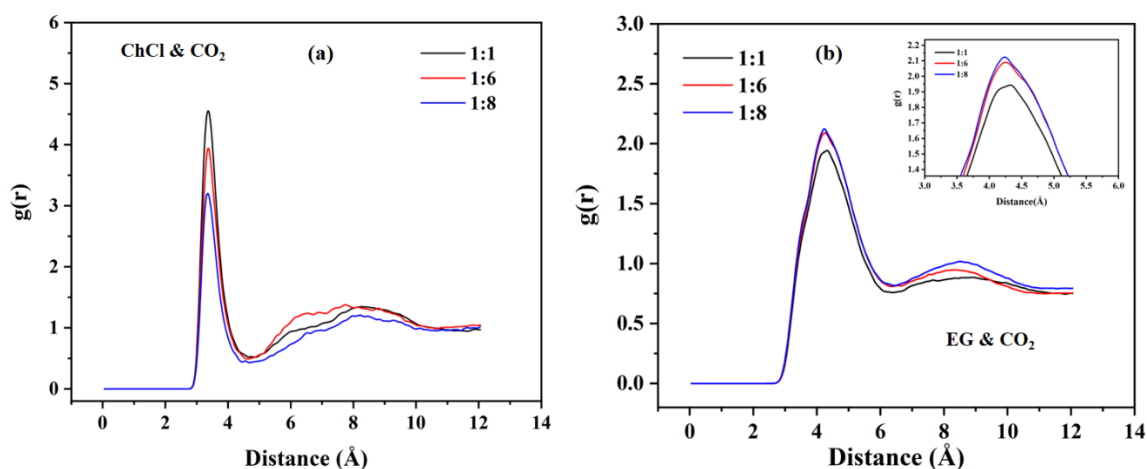


图 2-9 深共晶溶剂中的原子分别与 CO_2 中 C 原子的径向分布函数

Figure 2-9 The radial distribution function of atoms in DES and C atoms in CO_2

根据前文关于溶解度与扩散驱动力关系的讨论, 随着 EG 摩尔比含量的增加, 溶解于深共晶溶剂内的 CO_2 分子数目呈现下降的趋势。基于这一点, CO_2 的渗透率应该呈现下降的趋势, 这一结果貌似与前面的结论相矛盾。但是我们知道气体分子在进行渗透扩散的过程中会受到扩散阻力的影响。这个阻力主要来自于深共晶溶剂与 CO_2 分子之间的相互作用。 CO_2 与深共晶溶剂之间的相互作用越强, 则就意味着 CO_2 气体分子从一个吸附位点扩散到下一个吸附位点时需要克服的阻力就越大。虽然随着 EG 摩尔比含量的增

加，CO₂ 的溶解度降低导致其扩散驱动力下降，但是，深共晶溶剂与 CO₂ 分子之间的相互作用有所减弱，导致了气体传输阻力的降低，促进了气体跨膜运输。因此，综合考虑气体渗透扩散的驱动力和阻力，随着 EG 摩尔比含量的增加，CO₂ 的渗透率有所增加。

除了扩散驱动力和阻力是影响 GO-SDESM 气体扩散性能的原因之外。深共晶溶剂本身的性质同样是影响气体扩散的原因之一，尤其是粘度。目前用于气体分离的深共晶溶剂的粘度通常较大，这也是限制其发展的主要原因之一。一般来说，深共晶溶剂的粘度越大，气体分子的渗透扩散性越弱，造成这种现象的主要原因是深共晶溶剂本身的流动性差不利于气体分子的扩散。深共晶溶剂中氢键供体和氢键受体的类型以及比例是影响其粘度的主要因素，氢键供体和氢键受体之间的相互作用能越强，深共晶溶剂的粘度越大^[106]。基于此，我们分别计算了 ChCl 和 EG 在不同比例之下，ChCl 与 EG 分子之间的相互作用能，结果如图 2-10 所示。从图中可以明显地看出，ChCl 与 EG 的比例对两者之间的相互作用能有着极大程度的影响。随着 EG 摩尔比含量的增加，ChCl 与 EG 分子之间的相互作用能呈现下降的趋势。当 ChCl 与 EG 两者的比例在 1:1 和 1:10 之间变化时，两者之间的相互作用能分别为 -70 kcal/mol、-55 kcal/mol、-42 kcal/mol、-40 kcal/mol、-37 kcal/mol、-34 kcal/mol。当比例从 1:1 变化到 1:10 时，两者之间的相互作用能下降了 1 倍左右。这就意味着深共晶溶剂之间的粘度随着 EG 摩尔比含量的增加呈现逐渐降低的趋势，粘度降低有利于溶剂分子的移动，进而有利于气体分子的渗透扩散。

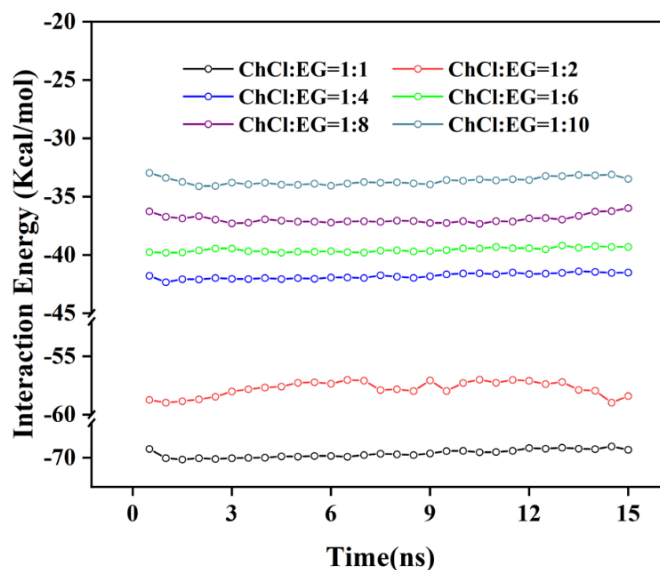


图 2-10 ChCl 和 EG 在不同比例之下，ChCl 与 EG 之间的相互作用能
Figure 2-10 The interaction energy between ChCl and EG in different ratios

同样，复合膜内深共晶溶剂的自由体积是另外一个影响气体渗透扩散的重要因素。我们将空间内没有被 ChCl 和 EG 分子占据的体积定义为自由体积。在气体分离的过程中，自由体积能够为气体提供一定的扩散空间和扩散路径。自由体积越大，为气体分子提供扩散路径就越多，就越有利于气体的扩散，从而提高气体的渗透性能；反之亦然。在此，分别计算了 ChCl 和 EG 在不同比例之下，复合膜内的自由体积和占据体积，计算结果如图 2-11 所示。

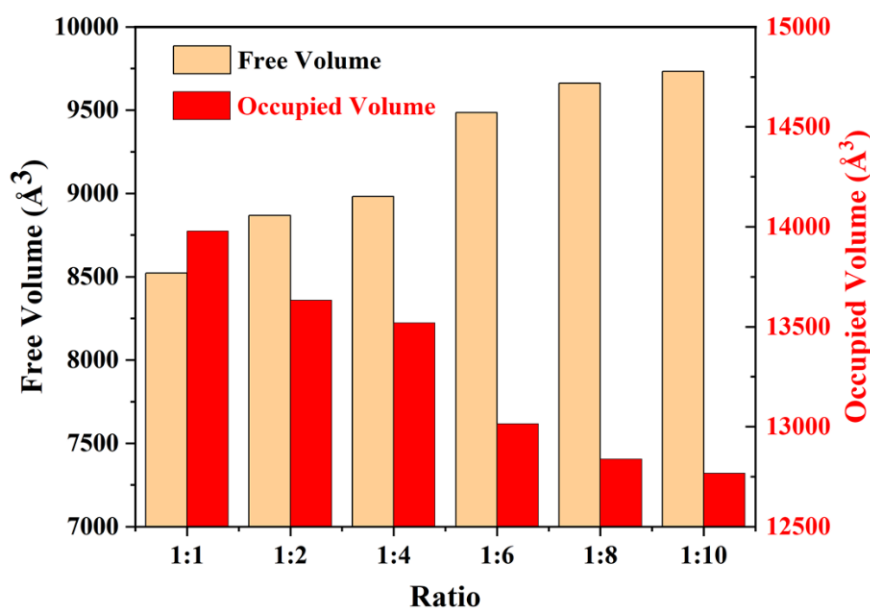


图 2-11 ChCl 和 EG 在不同比例之下，深共晶溶剂的自由体积和占据体积

Figure 2-11 The free volume and occupied volume of DES at different content of ChCl and EG

从图中可以明显看出，随着 EG 摩尔比含量的增加，复合膜内的占据体积呈现逐渐下降的趋势，而自由体积呈现逐渐上升的趋势。当 ChCl 与 EG 的比例为 1:1 时，自由体积约为 8500 \AA^3 ，当比例变为 1:10 时，自由体积增加到 9700 \AA^3 ，这就意味着复合膜为气体分子提供了更多的扩散空间和扩散路径，从而产生更高的渗透率。为了进一步研究深共晶溶剂自由体积变化的原因，我们分别计算了 ChCl 分子和 EG 分子单个分子的占据体积，其体积分别为 130.99 \AA^3 和 66.01 \AA^3 。发现 ChCl 分子的体积远远大于 EG 分子的体积，因此随着 ChCl 比例的降低，导致了占据体积降低，自由体积增加。图 2-12 更加直观地反映了自由体积变化。因此，从 GO-SDESM 自由体积来看，深共晶溶剂中 ChCl 含量的降低更加有利于气体分子扩散，提高其渗透性能。

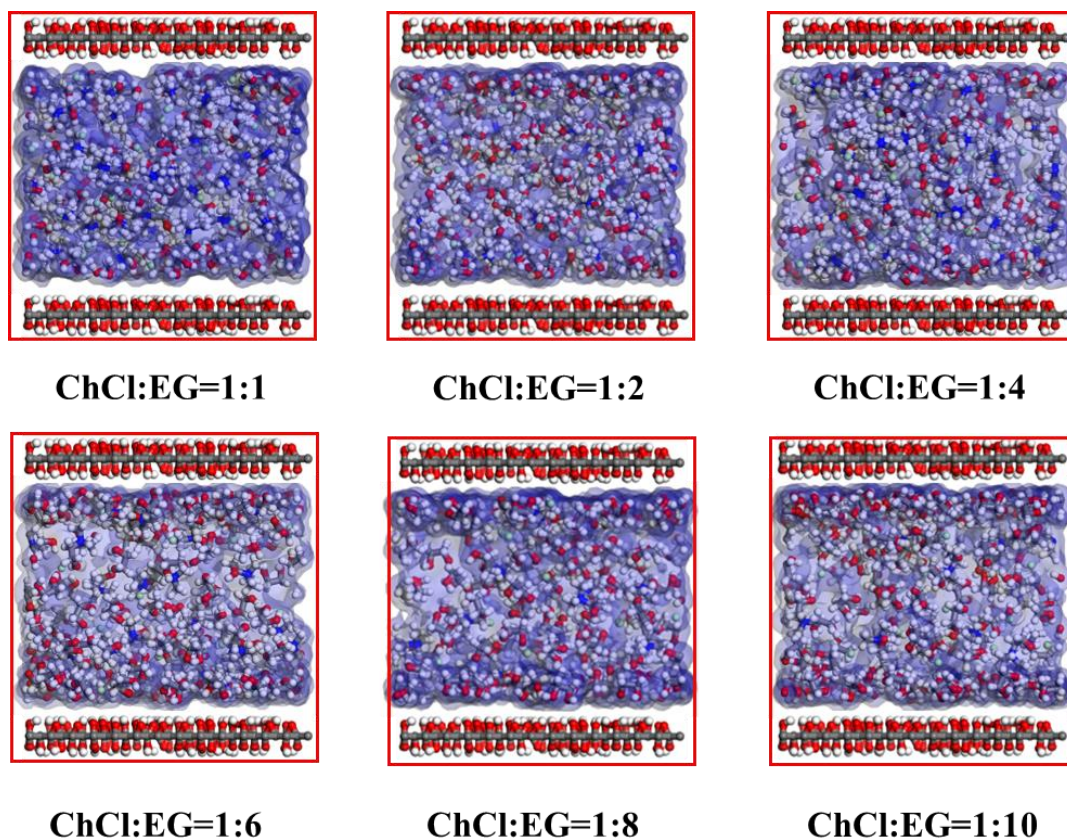


图 2-12 ChCl 和 EG 在不同比例之下，深共晶溶剂的自由体积示意图

Figure 2-12 The free volume diagram of DES at different content of ChCl and EG

对于 ChCl 和 EG 的比例对 CO₂ 的选择性的影响，可以从 CO₂ 和 N₂ 的渗透率方面来分析。从前面的结果可知，当 ChCl 与 EG 的含量比为 1:1、1:2、1:4 时，N₂ 的渗透率几乎为 0，而此时 CO₂ 具有非常高的气体渗透率，因此我们认为在此条件下，GO-SDESM 具有非常优异的 CO₂ 选择性能。但是当 EG 摩尔比含量进一步升高时，发现 CO₂ 和 N₂ 的渗透率虽然都有所增加，但是在一定程度上，CO₂ 渗透率增长的速度比较缓慢，而 N₂ 的增长速度急剧增加，N₂ 渗透率的增加速度要快于 CO₂ 的增长速度，因此 CO₂ 的选择性就有所下降。

2.3.4 体相和受限空间下气体的分离性能

基于上面对 GO-SDESM 气体分离机制和氢键供受体比例对气体分离性能影响的研究，发现深共晶溶剂与气体分子之间的相互作用和深共晶溶剂中 ChCl 和 EG 之间的相互作用是影响气体分离性能的重要因素。我们认为在受限空间内的深共晶溶剂在受到 GO 的作用后，会改变深共晶溶剂各分子之间的分布以及 ChCl 和 EG 分子之间的相互作用，从而影响复合膜的气体分离性能。基于此，分别研究了体相状态下的深共晶溶剂与

GO-DESM 之间气体分离性能的差异并揭示其机制。在此，我们选取了一种典型的氢键供受体比例 (ChCl: EG=1:2) 的深共晶溶剂，进一步研究体相和受限两种状态下气体的分离性能，计算结果如图 2-13 所示。

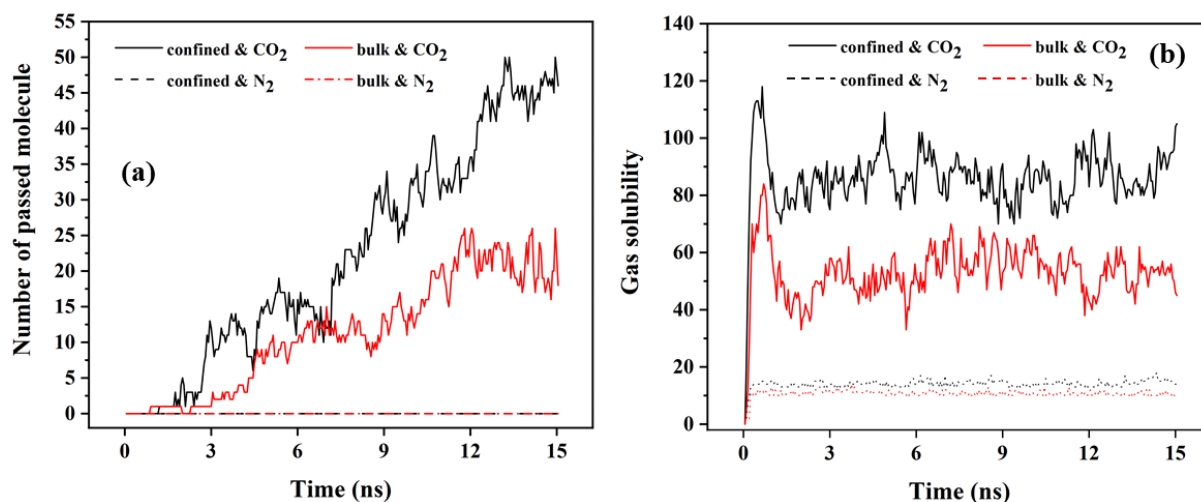


图 2-13 (a)、(b) 分别为在受限和体相状态下，气体的渗透性和溶解性

Figure 2-13 (a) and (b) are the permeability and solubility of gases under confined and bulk phase conditions, respectively

从图中明显可以看出，深共晶溶剂在不同的状态之下，对气体的分离性能有着极大程度上的影响。在模拟条件相同的情况之下，对于 N₂ 来说，无论是在受限空间还是在体相状态下，都具有非常好的抑制渗透的性能，几乎没有 N₂ 分子渗透。但是对于 CO₂ 来说却截然不同，深共晶溶剂在受限空间内所形成的 GO-SDESM 具有更优异的气体渗透性能，与体相结构相比，其渗透性能升高 1 倍左右。在此，我们可以从以下几个方面进行分析：从图 2-13 (b) 可知，与体相结构相比，在受限空间内的 CO₂ 分子的溶解度更高。基于前面的研究可知，气体溶解度越高则为气体分子扩散提供的驱动力越大。因此，在受限空间内的 CO₂ 分子在扩散的过程中所产生的驱动力比体相结构中的扩散驱动力大，更加有利于 CO₂ 分子渗透扩散。另一方面，通过对比研究深共晶溶剂在体相和受限空间内的分布状态，发现两者明显不同，结果如图 2-14 所示。从图 2-14 (b) 可以看出，体相状态下的深共晶溶剂分布比较均匀且紧凑，不具有其他明显的分布特征。但是在受限状态下却明显不同 (2-14 (a))，深共晶溶剂在受到 GO 膜的作用下，呈现出了明显的分层现象。大量的 EG 倾向吸附在 GO 膜两侧，在中间区域仅仅存在一部分；ChCl 分子在受到 GO 与 EG 分子之间的作用后同样出现了层状分布。正是由于深共晶溶剂在受限空间状态下呈层状分布，既可以为气体渗透扩散提供更多的传输路径又可以减少气

体传输扩散的阻力，进而更加有利于气体分子的扩散传输。在上述讨论中，ChCl 与 EG 分子之间的相互作用是影响深共晶溶剂粘度的主要因素，最后计算了两种状态下深共晶溶剂中 ChCl 和 EG 分子之间的相互作用，结果如图 2-15 所示。发现在体相状态下 ChCl 和 EG 分子之间的相互作用能为约-68 kcal/mol，而受限状态下两者的相互作用能约为-58 kcal/mol，这就说明在受限状态下的深共晶溶剂的粘度更低，更加有利于气体分子渗透扩散。

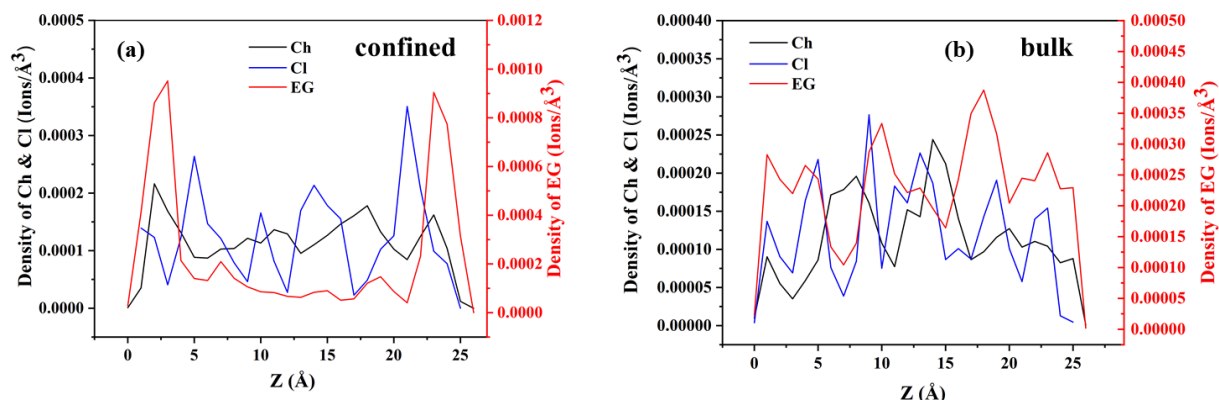


图 2-14 在受限和体相状态下，深共晶溶剂的密度分布；(a) 代表着受限状态，(b) 代表着体相状态

Figure 2-14 The density distribution of DES in the confined and bulk phase state; (a) represents the restricted state and (b) represents the bulk phase state

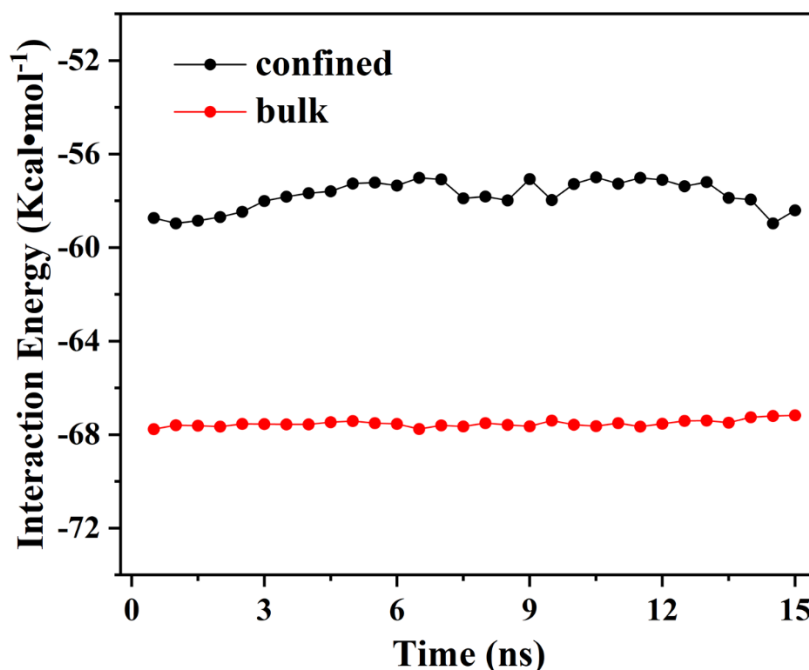


图 2-15 在体相和受限状态下，深共晶溶剂中 ChCl 和 EG 之间的相互作用

Figure 2-15 The interaction between ChCl and EG in DES in the bulk phase and confined phase

2.4 本章小结

在本章工作中，分别构建了具有优异 CO₂ 分离性能的 GO-SDESM 和体相状态下深共晶溶剂的复合膜，采用分子动力学的模拟方法研究了 GO-SDESM 高效分离 CO₂ 的微观机制和氢键供受体比例对 CO₂ 气体分离性能的影响。

首先，研究了氢键供受体比例对 CO₂ 分离性能的影响。研究表明，ChCl 和 EG 的比例对气体的分离性能有着极大的影响。在一定程度下，随着 EG 摩尔比含量的增加，气体的渗透性能呈现增加的趋势。当 ChCl 与 EG 的摩尔比超过 1:6 后，N₂ 渗透率增长的速度要快于 CO₂ 的增长速度，此时 GO-SDESM 的 CO₂ 选择性能就有所下降。当两者的比例低于 1:6 时，GO-SDESM 具有优异的气体分离性能。其次，从气体扩散的驱动力和扩散阻力两个方面研究了 GO-SDESM 具有气体分离性能的微观机制，研究表明深共晶溶剂与 CO₂ 分子之间的强相互作用是决定 GO-SDESM 具有优异分离性能的决定性因素。

然后，从深共晶溶剂与气体分子之间的相互作用、ChCl 与 EG 分子之间的相互作用，气体溶解度和自由体积等方面揭示了氢键供受体比例对 CO₂ 分离机制的影响。研究表明，随着深共晶溶剂中 EG 摩尔比含量的增加，深共晶溶剂与 CO₂ 分子之间的相互作用有所减弱，导致了气体扩散驱动力和扩散阻力都有所下降；ChCl 与 EG 分子之间的相互作用能减弱，导致了深共晶溶剂粘度降低；GO-SDESM 内自由体积增加。从而促进了气体渗透率的增加。因此，我们可以通过适当的调节深共晶溶剂中氢键供受体的比例改善复合膜的分离性能。

最后，针对受限和体相两种状态下的深共晶溶剂膜的气体分离性能做了研究。研究表明，在受限状态下，一方面能够改变深共晶溶剂的分布状态，呈现明显的层状分布；另一方面可以降低 ChCl 与 EG 分子之间的相互作用，并且增加气体的溶解度，这些因素都改善了气体的渗透性能。

第3章 层间距对 GO-SDESM 气体分离性能的影响

3.1 引言

在上章中,我们发现与体相结构相比,GO-SDESM 所形成的受限空间结构对气体的渗透性能和选择性能影响程度非常大。主要是在受限状态下深共晶溶剂在 GO 膜的作用下会呈现明显的层状分布、具有更高的气体溶解度和较低的分子间相互作用等,这些因素都能够促进气体分子的渗透扩散。除此之外,大量的研究结果表明层间距同样是影响膜分离性能的重要因素之一^[107-109]。近些年来,Jiang 等人在膜层间距的变化对分离性能影响等方面做了大量的研究工作,研究结果发现层间距在较大尺寸下,二维膜材料具有优异的渗透性能,并且研究成果已经应用在气体分离等领域^[110]。与此同时,Fu 等人则提出了一系列制备二维膜材料特定层间距的方法,如电化学法等^[111,112]。我们认为层间距的改变能够直接影响深共晶溶剂的分布状态,从而影响 GO-SDESM 的气体分离性能。

基于此,在本章中我们选取了一种典型氢键供受体比例 (ChCl:EG=1:2) 的深共晶溶剂,构建了不同层间距下的 GO-SDESM 模型。研究了 GO 膜的层间距对 GO-SDESM 气体分离性能的影响,并揭示其影响机制。

3.2 模型构建及模拟方法

3.2.1 模型构建

图 3-1 为 DES/GO 的结构模型,所选用的 DES 和 GO 模型均来自上一章节。其中 d 为 GO 的层间距,层间距 d 的设定主要结合前人大量的实验研究,并进行调节。GO 的层间距 d 主要设定为 20 Å, 23 Å, 25 Å, 28 Å, 30 Å 等 5 个模型,将 40 个深共晶溶剂分子填充到 GO 层间内。接着,在体系的左右两侧分别构建一个真空层,在左侧真空层内分别添加 200 个 CO₂ 分子和 200 个 N₂ 分子,作为气体分子的进料室,初始压强设置为 5 MPa; 将右侧的真空层设置为长度为 15 nm 的渗透室,且压强设置为 0 MPa。同时,为了防止气体不经过气体分离膜就从进料室向渗透室进行扩散,在进料室和渗透室的左右两侧分别放置了两个刚性的 He 板(忽略 He 板与其他分子之间的相互作用)。最终,整个模型体系的体积为 $3.3 \times 8.1 \times 30 \text{ nm}^3$ 。在 X、Y、Z 三个方向上都添加了周期性边界

条件。除此之外，在模拟过程中，除了氧化石墨烯（GO）片上的羟基和羰基等基团分子可动外，氧化石墨烯其余的骨架原子以及 He 板都进行了固定设置。

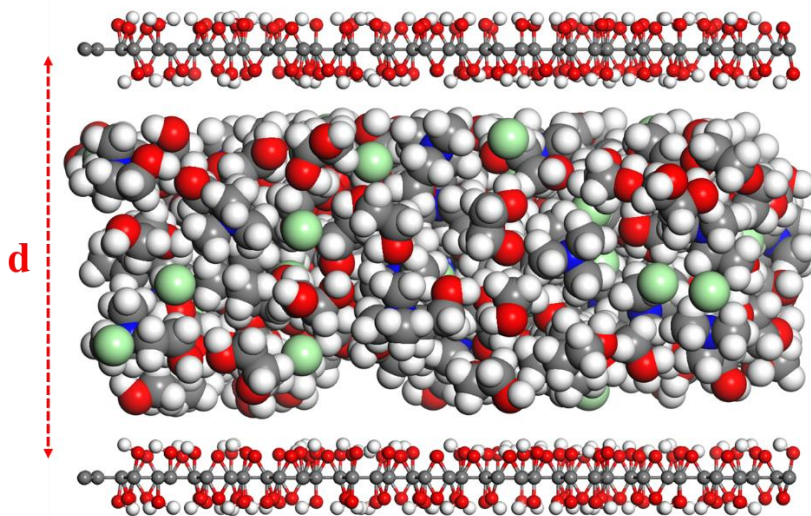


图 3-1 GO-SDESM 的模型示意图，d 代表着层间距的大小

Figure 3-1 The model diagram of GO-SDESM, d represents the size of the layer spacing

3.2.2 参数设置

本章中各个分子所采用的力场参数及电荷均来自于上一章。本章中所有模拟均是采用 Nose-Hoover 温控方法。模拟时，运行一步的时长设置为 1 fs，隔 1000 步统计一次相关数据。整个模拟系统是在 298 K 温度下的正则系统（NVT）中进行。为了使模拟达到最终平衡的状态，经过多次模拟尝试，最终将模拟时间定为 20 ns。前 5 ns 进行系统平衡，采取后 15 ns 的模拟数据进行统计计算。

3.3 结果与讨论

3.3.1 不同层间距对 GO-SDESM 的气体分离性能的影响

在上章中，研究结果发现深共晶溶剂中氢键供体和氢键受体的比例是影响 GO-SDESM 气体分离性能的重要因素。同时，我们知道 GO 作为 GO-SDESM 的重要组成部分，GO 膜的性质同样是影响 GO-SDESM 气体分离性能的重要因素之一。在本节中主要研究 GO 在不同层间下，GO-SDESM 的气体分离性能，结果如图 3-2 和图 3-3 所示。发现在不同的 GO 层间距下，GO-SDESM 的气体分离性能差异非常明显，这就意味着层间距的大小对气体分离性能影响很大。

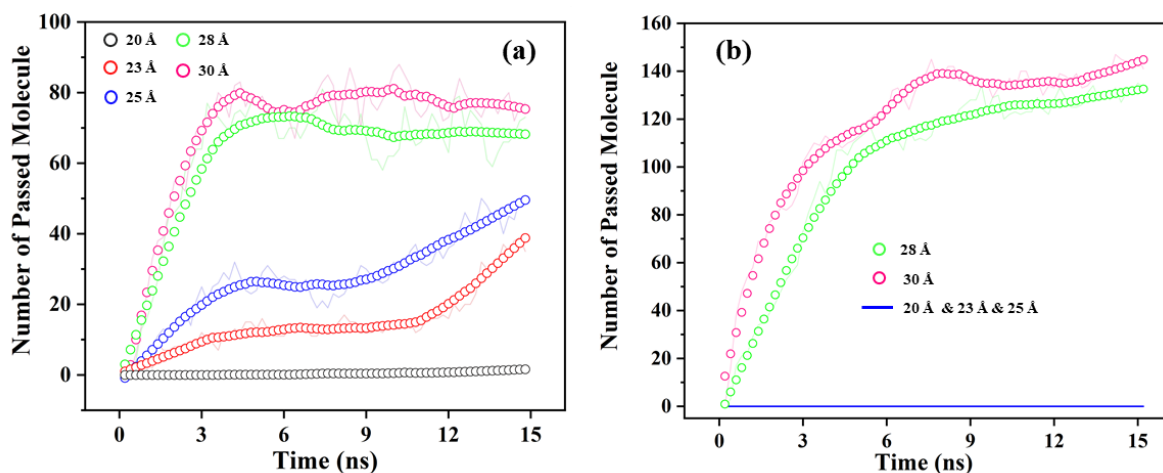


图 3-2 (a) 在不同层间距下，CO₂ 气体分子的渗透数目；(b) N₂ 气体分子的渗透数目
 Figure 3-2 (a) The number of CO₂ molecules gas separated at different layer spacing; (b) the number molecules of N₂ gas molecules separated

从图 3-3 (a) 和 3-3 (b) 可知随着层间距的增加，气体的渗透性呈现上升的趋势。对于 CO₂ 来说，当层间距非常小时 ($d=20 \text{ \AA}$)，CO₂ 的渗透率非常低，仅仅有 $0.051 \times 10^6 \text{ GPU}$ 。当层间距增加到 23 \AA 时，其渗透率发生了突增，远远高于层间距为 20 \AA 时的渗透性能。此时渗透率为 $1.072 \times 10^6 \text{ GPU}$ ，提升 20 倍左右。但是当层间距再一次增加时，CO₂ 的渗透率没有发生明显的变化，几乎保持了稳定状态，此时渗透率为 $1.302 \times 10^6 \text{ GPU}$ 。当层间距增加到 28 \AA 时，CO₂ 在较短的时间内就能达到气体扩散的平衡状态 (图 3-2 (a))，此刻 CO₂ 的渗透性能相比较其他层间距明显提高，是层间距为 25 \AA 时的 3 倍左右。当层间距为 30 \AA 时，此时与层间距 28 \AA 相比，两者都能够在较短的时间内达到平衡状态，但是渗透性能没有发生明显的变化。然而，与初始层间距 (20 \AA) 相比，渗透性能却发生了明显的变化，此时渗透率为 $3.523 \times 10^6 \text{ GPU}$ 。这就说明，我们可以通过增加 GO-SDESM 的层间距来改善 CO₂ 渗透扩散的能力。

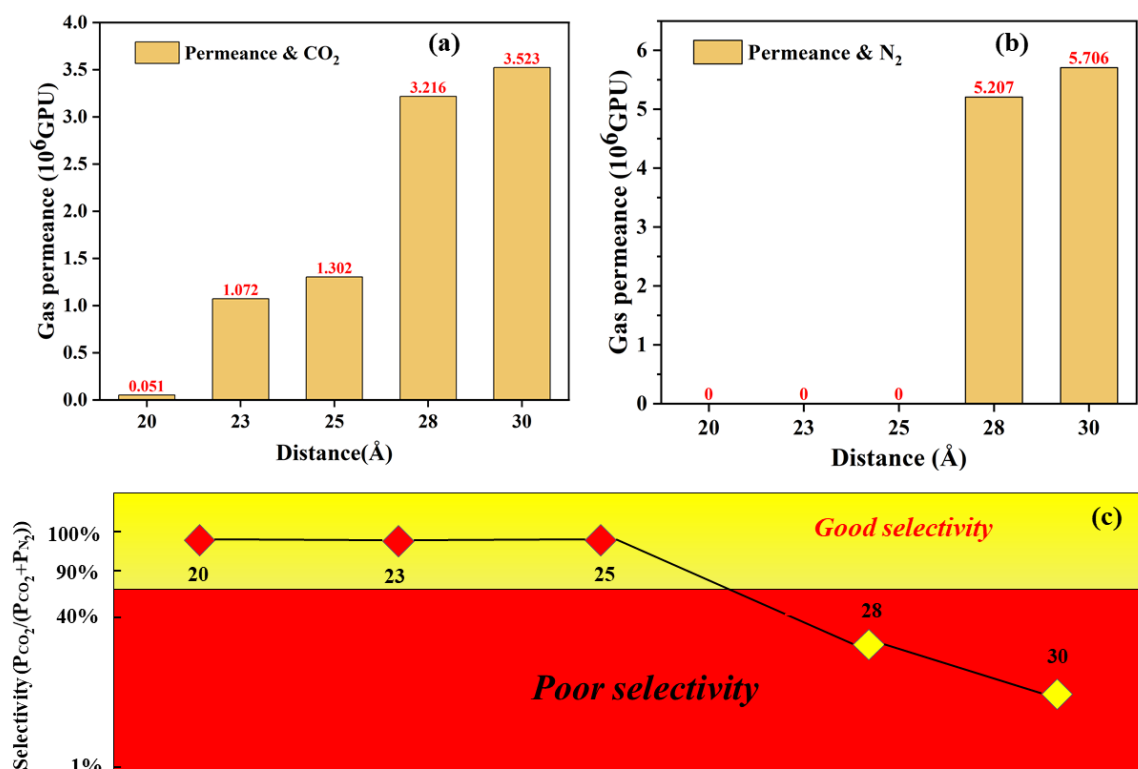


图 3-3 层间距对 GO-SDESM 的渗透性和选择性的影响; (a) CO₂ 的渗透率, (b) N₂ 的渗透率, (c) CO₂ 对 N₂ 的选择性

Figure 3-3 The permeability and selectivity of GO-SDESM modulated by the different layer spacing; (a) the permeance of CO₂, (b) the permeance of N₂, (c) the selectivity of CO₂ over N₂

对于 N₂ 而言, 如图 3-2 (b) 和 3-3 (b) 所示, 当层间距非常小时 (20 Å、23 Å、25 Å), N₂ 分子几乎不能通过 GO-SDESM, 此时我们认为 N₂ 的渗透率为 0 GPU。但是, 当层间距 d 增加到 28 Å 时, N₂ 的渗透性能发生了骤增的现象, 从 0 GPU 直接增加到 5.207×10^6 GPU。与此同时可以发现在此间距下, N₂ 的渗透率已经超过 CO₂ 的渗透率, 这就意味着该 GO-SDESM 失去了分离 CO₂ 的性能。当层间距 d 为 30 Å 时, N₂ 渗透率虽然也有所增加, 但是增加的程度相对来说较小, 仍然保持在一个稳定状态, 此时渗透率为 5.706×10^6 GPU。

根据上一章 GO-SDESM 选择性能的评价方法, 发现当 GO-SDESM 的层间距保持在一定范围内 ($d=20 \text{ Å} \sim 25 \text{ Å}$) 时, 复合膜具有非常优异的 CO₂ 选择性能, 此时 CO₂ 的选择性能可以达到 100%, 并且 CO₂ 的渗透率随着层间距的增加而增加, 此时具有良好的气体分离性能。但是, 当层间距进一步增加时, 我们发现 N₂ 的渗透率远远超过 CO₂ 的渗透率, 此时 CO₂ 的选择性能低于 50%, 说明该 GO-SDESM 已经失去了 CO₂ 分离效果。综上所述, 我们可知 GO 层间距的大小对 GO-SDESM 的分离性能有着明显的影响

作用。随着层间距的增加，气体的渗透率都呈现了上升的趋势（对 N_2 而言，先保持不变再上升），气体的选择性能呈现出了先保持优异的性能再逐渐下降的趋势。最终，综合考虑气体的渗透性能和选择性能，当层间距设定为 23 \AA 和 25 \AA 之间时，GO-SDESM 具有最优异的气体分离性能。

3.3.2 不同层间距对 GO-SDESM 气体分离机制的影响

在上面讨论中，我们发现 GO-SDESM 在不同的层间距下，气体的渗透性能和选择性能差异非常明显。在下面的工作中，我们分别从深共晶溶剂的分布状态、深共晶溶剂与气体之间的相互作用、ChCl 与 EG 之间的相互作用、气体的传输行为等方面揭示层间距对其分离机制的影响。

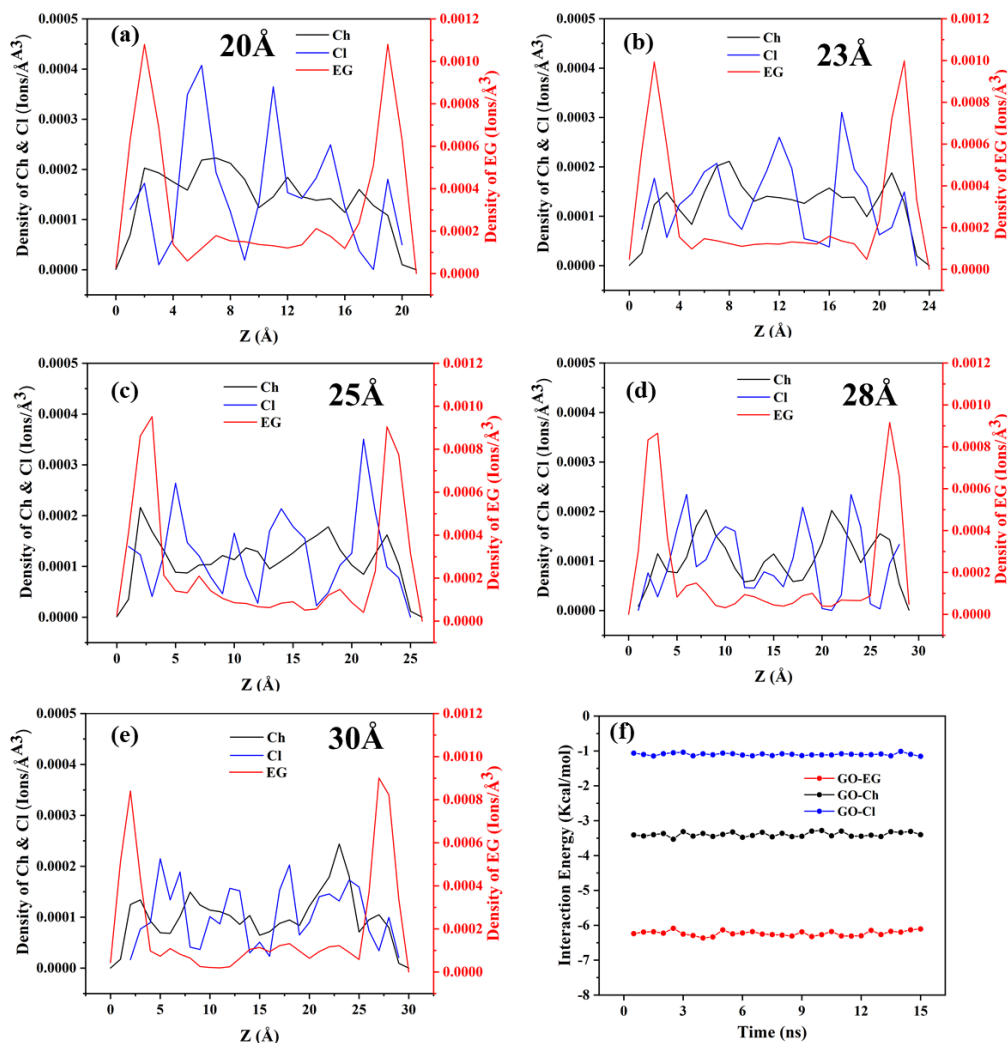


图 3-4 (a)、(b)、(c)、(d)、(e) 分别代表着在不同层间距下深共晶溶剂的密度分布；(f) 代表着 GO 分别与深共晶溶剂中各分子之间的相互作用能

Figure 3-4 (a), (b), (c), (d) and (e) respectively represent the density distribution of DES at different layer spacing; (f) represents the interaction energy between GO and each molecule in DES

首先,我们分别研究了 GO 在不同层间距下,受限空间内的深共晶溶剂的密度值分布情况,结果如图 3-4 所示。为了更加直观地反映深共晶溶剂的分布状态,利用 MATLAB 软件分析模拟过程中的轨迹文件,并统计了在模拟时间内深共晶溶剂的分布情况。结果如图 3-5 所示。结合图 3-4 和 3-5,我们发现它们之间具有共同的规律,受限空间内的深共晶溶剂具有明显的层状分布结构;除此之外,EG 分子大量吸附在 GO 膜材料表面。为了进一步揭示 EG 分子倾向于吸附 GO 膜表面的原因,分别统计了 GO 膜与深共晶溶剂中各分子之间的相互作用,结果如图 3-4 (f) 所示。从结果可知 GO 与 EG 分子之间的相互作用(-6.2 kcal/mol)远远超过 GO 与其他分子之间的相互作用(-3.5 kcal/mol、-1 kcal/mol),从而说明了 EG 分子更倾向吸附于 GO 表面。当 GO 层间距为 20 Å 时,GO 膜附近虽然会存在大量的深共晶溶剂分子,但是我们发现在膜中间仍具有密度值非常大的区域。当 GO 层间距增加到 23 Å~25 Å 时,膜中间各个分子的密度值都呈现出了下降的趋势,并且出现了更加明显的层状分布结构(图 3-4 (b)、图 3-4 (c))。造成这种现象的主要原因是,当层间距较低时,受限空间内的自由体积非常小,不利于深共晶溶剂分子在膜内的运动,从而导致了高密度值区域的形成,阻碍了气体分子的扩散。而当 GO 层间距增加时,为深共晶溶剂分子提供的自由体积增加,更加有利于深共晶溶剂分子的运动。深共晶溶剂分子在受到 GO 膜材料以及其他分子的共同作用下,形成的分层现象更加明显。当 GO 层间距为 28 Å 时,发现层间的深共晶溶剂密度值更低,各个分子分布更加分散,分层现象也更加明显。当 GO 层间距增加到 30 Å 时,这种现象更为突出。在这种情况下,GO-SDESM 更加有利于气体分子扩散,反而不利于气体分子的分离。综上所述,在受限空间内,深共晶溶剂的分布受 GO 层间距的影响非常明显,而深共晶溶剂的分布状态进一步影响了 GO-SDESM 的气体分离性能。当 GO 层间距较低时,在膜中间所形成的高密度区域有利于提高 CO₂ 分子的选择性能,但是不利于气体分子的扩散;而适当增加层间距,能够形成更多的有利于气体分子渗透扩散的层状分布层,同时也能够保证复合膜优异的选择性能。

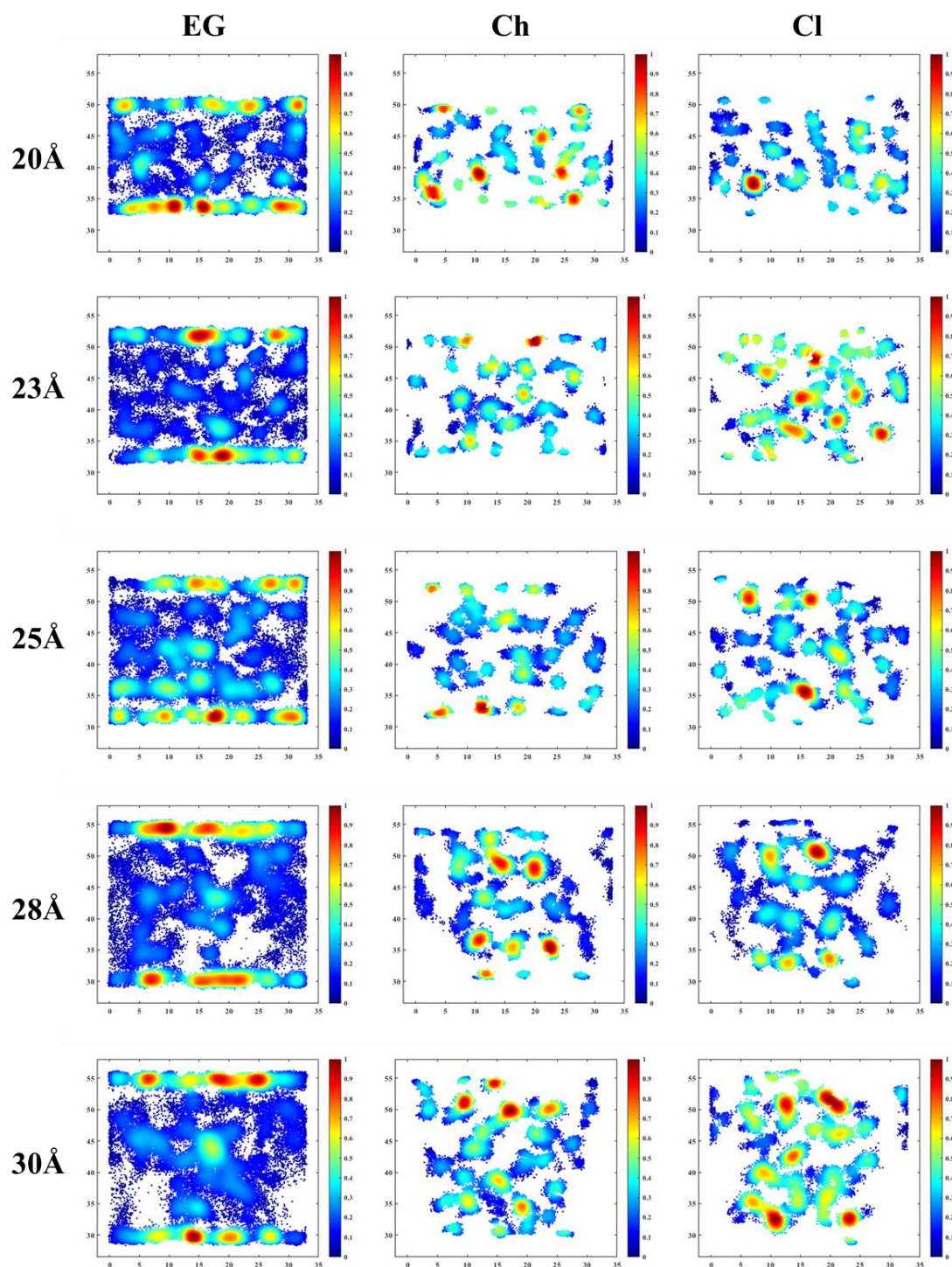


图 3-5 深共晶溶剂在不同层间下的分布示意图，明亮区域代表着分布含量高
 Figure 3-5 Distribution diagram of DES under different layers, bright area represents high distribution content

我们认为气体的扩散行为同样是影响气体渗透性能的重要因素之一。因此，分别研究了 CO_2/N_2 气体分子在 GO-SDESM 内的扩散行为和传输能力。为了能够更加直观地反映其扩散行为，同样统计了在整个模拟时间的气体分子的扩散轨迹情况。结果如图 3-6

和图 3-7 所示。

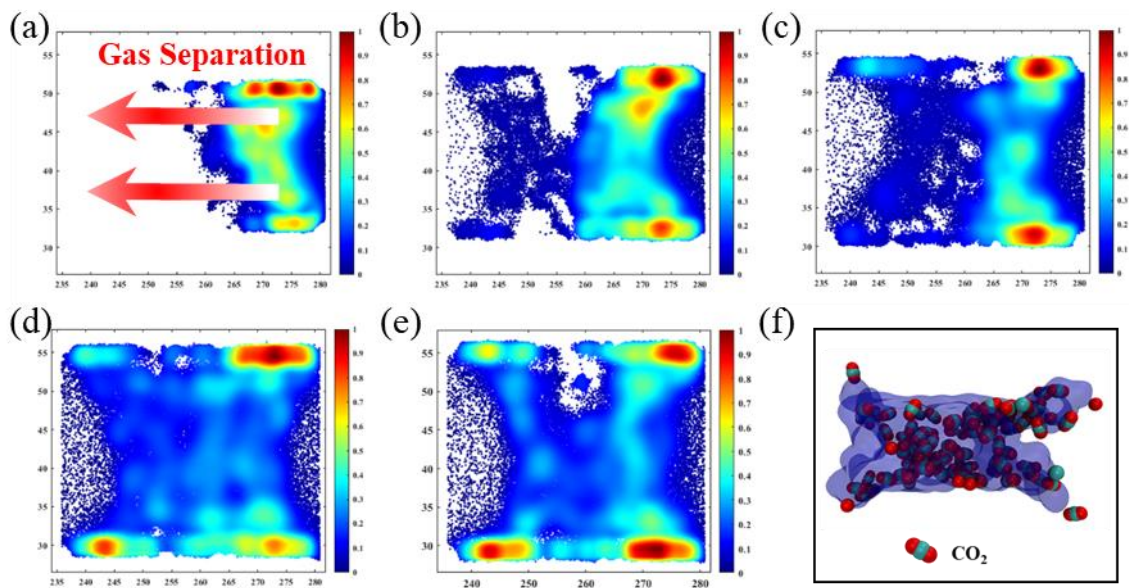


图 3-6 CO_2 气体分子在不同层间距下的扩散行为；箭头方向代表着气体扩散的方向，明亮区域代表着气体分子更容易渗透扩散的区域

Figure 3-6 The diffusion behavior of CO_2 gas molecules at different layer spacing; the direction of the arrow represents the direction of diffusion of the gas, and the bright areas represent areas where the gas molecules are more likely to permeate and diffuse

图 3-6 描述了 CO_2 在不同层间距下的传输扩散行为。从图中可以发现，层间距为 20 Å 时， CO_2 主要集中在气体进料室一侧，这就说明 CO_2 在 GO-SDESM 内的扩散能力非常有限，从而导致了复合膜非常低的 CO_2 渗透性能。随着层间距增加， CO_2 的传输扩散行为发生了明显变化。层间距 d 在 23 Å 和 25 Å 之间变化时， CO_2 向渗透室一侧扩散的范围变大，这就意味着 CO_2 的传输扩散能力增强，具有较高的 CO_2 渗透性能。GO 的层间距 d 增加到 28 Å 和 30 Å 时，此时 CO_2 分子几乎能够在 GO-SDESM 内自由扩散，气体分子在膜内能够进行快速传输，这与前面的计算结果一致。为了更好的揭示气体选择性能的变化，我们研究了 N_2 在膜内的传输扩散行为，结果如图 3-7 所示。发现随着层间距增加， N_2 的传输扩散的变化趋势与 CO_2 的变化趋势一致。层间距较小时 ($d=20$ Å、23 Å、25 Å)， N_2 的扩散传输范围非常有限， N_2 始终集中在气体进料室一侧，且溶解的数量也非常少。主要是因为 CO_2 与 N_2 之间存在竞争吸附的现象，并且 N_2 与深共晶溶剂之间相互作用远远小于 CO_2 与深共晶溶剂之间的相互作用，因此会优先吸附溶解 CO_2 。当 GO 层间距 d 增加到 28 Å、30 Å 时， N_2 的传输扩散能力发生了明显的变化。根据对 CO_2

和 N_2 的传输行为的研究，我们可知 GO-SDESM 在不同层间距下进行气体分离过程中，GO-SDESM 会存在一个层间距的临界值点。当 GO 的层间距小于这个临界值点时，GO-SDESM 会表现出优异的气体分离性能，当 GO 层间距大于这个临界值点时，GO-SDESM 的气体分离性能就会减弱甚至完全失去分离性能。

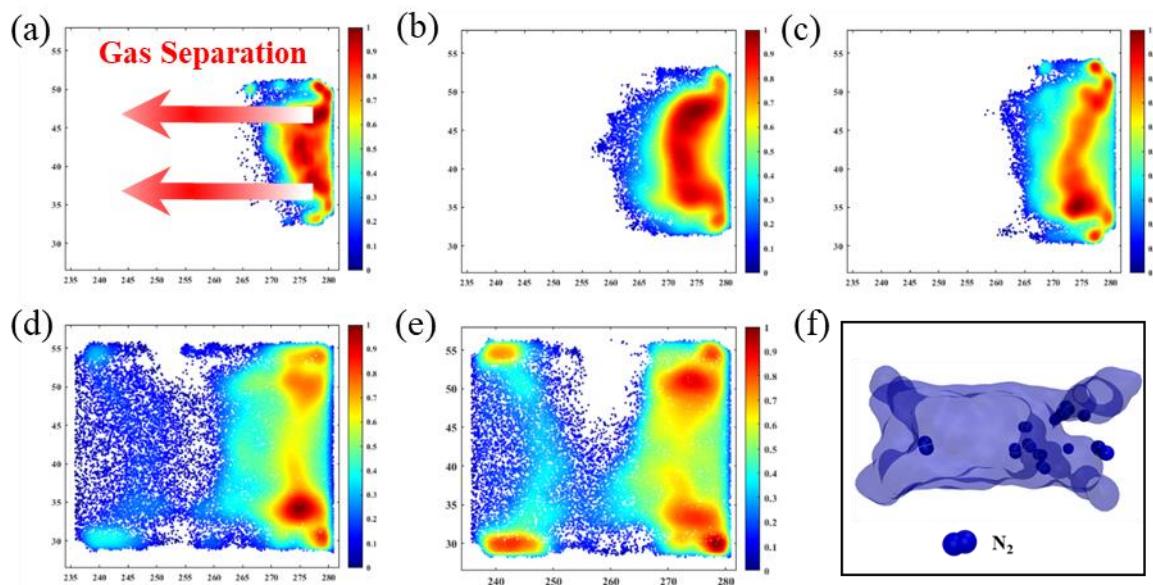


图 3-7 N_2 气体分子在不同层间距下的扩散行为；箭头方向代表着气体扩散的方向，明亮区域代表着气体分子更容易渗透扩散的区域

Figure 3-7 The diffusion behavior of N_2 gas molecules at different layer spacing; The direction of the arrow represents the direction of diffusion of the gas, and the bright areas represent areas where the gas molecules are more likely to permeate and diffuse

上章研究中表明，深共晶溶剂与气体分子之间的相互作用、深共晶溶剂中 EG 分子与 ChCl 分子之间相互作用是影响气体分离的因素之一。基于此，分别计算了在不同层间距下，深共晶溶剂与气体分子之间的相互作用、深共晶溶剂中 EG 分子与 ChCl 分子之间相互作用，计算结果如图 3-8 所示。

图 3-8 (a) 显示了在不同层间距下，深共晶溶剂分子与气体分子之间的相互作用。从图中可以发现，深共晶溶剂分子与 CO_2 之间的相互作用始终远远大于深共晶溶剂与 N_2 分子之间的相互作用，这也进一步说明了层间距的变化不会改变深共晶溶剂优先吸附 CO_2 的现象。另外我们可知，随着层间距的变化，深共晶溶剂分子与气体分子之间的相互作用几乎不发生变化。换句话说，气体在渗透扩散的过程中从一个吸附位点跳跃到另一个吸附位点的过程中，所需要克服的阻力不变。图 3-8 (b) 显示了在不同层间距下深

共晶溶剂中 EG 与 ChCl 之间的相互作用。从图中可以明显发现随着层间的变化, ChCl 与 EG 之间的相互作用发生了明显的变化。在上章讨论的结果中可知深共晶溶剂分子中 EG 和 ChCl 分子之间的相互作用是影响深共晶溶剂粘度的主要因素之一, 相互作用越大粘度越大, 越不利于气体分子的扩散; 反之亦然。当 GO 层间距为 20 Å 时, EG 与 ChCl 两者的相互作用非常高(-61.49 kcal/mol), 此时深共晶溶剂的粘度非常大, 既不利于深共晶溶剂分子的运动也不利于气体分子扩散。这和前面结果一致。当 GO 层间距增加时, EG 与 ChCl 两者之间的相互作用呈现出了下降的趋势。但是当层间距为 25 Å 和 28 Å 时, 此时两者之间的相互作用几乎没有发生改变(为-58.3 kcal/mol、-58.55 kcal/mol)。然而当 GO 层间距从 20 Å 增加到 25 Å 时, 相互作用能从-61.49 kcal/mol 骤减到-58.55 kcal/mol。当 GO 层间距增加到 30 Å 时, 两者的相互作用又一次出现了骤减的现象, 此时两者之间的相互作用为-57.3 kcal/mol。我们发现通过改变 GO-SDESM 的层间距能够有效的降低深共晶溶剂的粘度从而增加气体的渗透性能, 与前面计算结果一致。

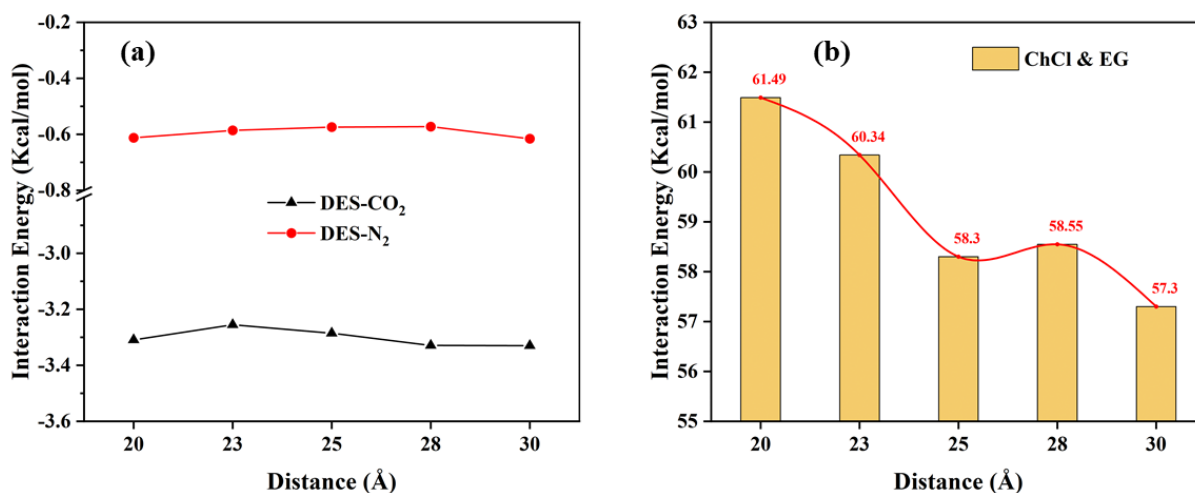


图 3-8 (a) 代表着在不同层间距下, 深共晶溶剂与气体分子之间的相互作用; (b) ChCl 与 EG 分子之间的相互作用

Figure 3-8 (a) Representing the interaction between DES and gas molecules at different layer spacing; (b) the interaction between ChCl and EG molecules

3.4 本章小结

在本章工作中, 我们构建了不同层间距的 GO-SDESM 模型并采用分子动力学模拟的方法。研究了 GO 膜的层间距 (20 Å, 23 Å, 25 Å, 28 Å, 30 Å) 对 GO-SDESM 气体分离性能的影响, 并揭示其影响机制。

首先，研究了在不同层间距下气体的分离性能。研究表明，GO-SDESM 的气体分离性能与 GO 的层间距有着密切的联系。随着层间距的增加，气体的渗透性能都呈现上升的趋势。当 GO 层间距为 23 Å 和 25 Å 之间时，此时 GO-SDESM 的能够保持良好的 CO₂ 渗透性能和选择性能。层间距增加到 28 Å 时，N₂ 的渗透率发生了突增，此时 N₂ 的渗透率超过了 CO₂ 的渗透率，GO-SDESM 失去了气体分离效果。综合考虑气体的渗透性能和选择性能，我们认为当层间距 $d=23\text{ Å}\sim 25\text{ Å}$ 时，GO-SDESM 具有优异的气体分离性能。

接着，通过研究深共晶溶剂的分布状态、深共晶溶剂与气体之间的相互作用、ChCl 与 EG 之间的相互作用、气体的传输行为等参数揭示了层间距对气体分离机制的影响。研究表明，当 GO 层间距较低时深共晶溶剂容易在膜中间形成高密度区域，不利于气体分子的扩散；除此之外，深共晶溶剂的粘度较大和气体传输能力差都是影响气体扩散的主要因素。而随着层间距的增加，深共晶溶剂在膜中间区域的密度值下降并出现了多层的分层现象、气体的传输能力和深共晶溶剂的粘度都有所改善。这些都促进了气体分子渗透性能的提高。

第4章 氧化度对 GO-SDESM 气体分离性能的影响

4.1 引言

大量的研究表明,溶剂的性质和膜材料的构效关系是影响复合膜气体分离性能的主要因素。前两章中我们分别研究了深共晶溶剂中氢键供受体的比例、GO 的层间距对 GO-SDESM 气体分离性能的影响。研究表明,层间距能够有效的改善深共晶溶剂的分布状态,进而影响气体的分离性能。由此可知,GO 层间距对 GO-SDESM 的气体渗透性和选择性起着重要的作用。与此同时,GO 的化学成分非常多样,表面含有大量的官能团(羧基、羟基和环氧基)。这些官能团对气体的渗透性能同样有着重要的影响,在第一章中体相与受限空间的比较已得到证实。GO 表面的官能团也会根据不同的合成方法发生强烈的变化,反过来又会重新影响膜的传输特性^[113]。但是,在大多数的气体分离膜研究中,GO 官能团的含量以及氧化度并没有引起人们的广泛关注。GO 复合膜内溶剂的分布状态的分析通常也会被忽略,这些因素有可能会极大的影响 GO 复合膜的分离性能。

基于此,在本章中我们选取了一种典型氢键供受体比例(ChCl:EG=1:2)的深共晶溶剂,构建了不同氧化度的 GO-SDESM 模型。研究了 GO 的氧化度对 GO-SDESM 气体分离性能的影响,并揭示其影响机制。

4.2 模型构建及模拟方法

4.2.1 模型构建

根据以往实验中制备的氧化石墨烯含氧量,构建了如图 4-1 所示的不同氧化度的氧化石墨烯模型。所选用的 DES 和 GO-SDESM 模型均来自于第一章,GO 的层间距设定为 25 Å,将 40 个深共晶溶剂分子(ChCl、EG)填充到 GO 层间内。接着,在体系的左右两侧分别构建一个真空层,在左侧真空层内分别添加 200 个 CO₂ 分子和 200 个 N₂ 分子,作为气体分子的进料室,初始压强设置为 5 MPa;将右侧的真空层设置为长度为 15 nm 的渗透室,且压强设置为 0 MPa。同时,为了防止气体不经过气体分离膜就从进料室向渗透室进行扩散,在进料室和渗透室的左右两侧分别放置了两个刚性的 He 板(忽略 He 板与其他分子之间的相互作用)。最终,整个模型体系的体积为 3.3 × 8.1 × 30 nm³。

在三个方向上都添加了周期性边界条件。除此之外，在模拟时，除了氧化石墨烯（GO）片上的羟基和羰基等基团分子可动外，氧化石墨烯其余的骨架原子以及 He 板都进行了固定设置。

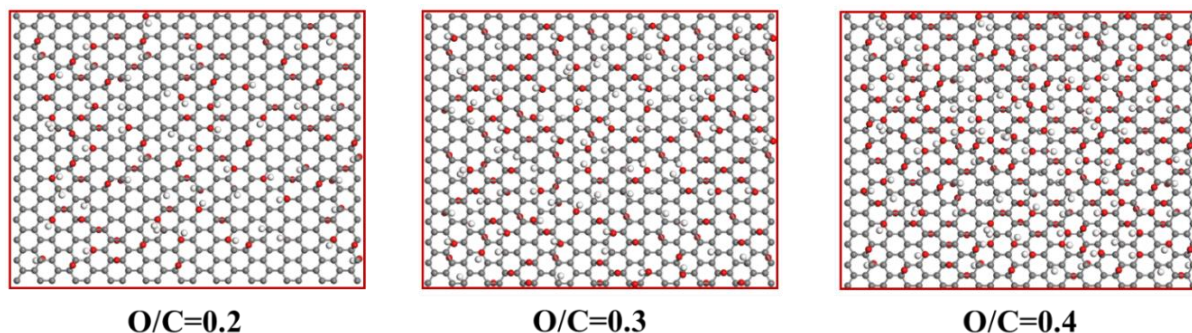


图 4-1 不同氧化度的氧化石墨烯示意图

Figure 4-1 Diagram of graphene oxide with different degrees of oxidation

4.2.2 参数设置

本章中各个分子所采用的力场参数及电荷均来自于第一章。本章中所有模拟均是采用 Nose-Hoover 温控方法。模拟时，运行一步的时长设置为 1 fs，隔 1000 步统计一次相关数据。整个模拟系统是在 298 K 温度下的正则系统（NVT）中进行。为了使模拟达到最终平衡的状态，经过多次模拟尝试，最终将模拟时间定为 20 ns。前 5 ns 进行系统平衡，采取后 15 ns 的模拟数据进行统计计算。

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同氧化度对 GO-SDESM 的气体分离性能的影响

在上章中，我们发现 GO 层间距是影响 GO-SDESM 分离性能及微观机制的重要因素之一。根据以往的研究结果表明，GO 表面的官能团能够影响受限空间内溶剂的分布状态进而影响气体的分离性能。因此在本章工作中，主要研究了在不同氧化度下，GO-SDESM 的气体分离性能，结果如图 4-2 所示。从结果中可以发现在不同氧化度下，气体分离性能的差异非常明显，这就说明氧化度对气体的渗透性能影响程度很大。

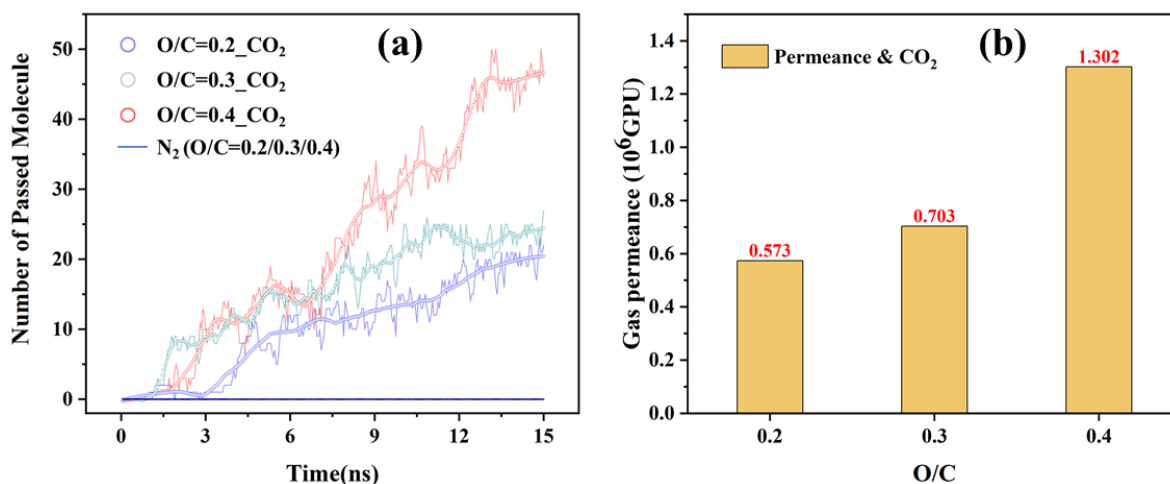


图 4-2 (a) 代表着在不同氧化度下，气体分子的渗透数目；(b) 代表着在不同氧化度下，CO₂ 分子的渗透率

Figure 4-2 (a) Represents the number of gas molecules permeated under different oxidation degrees; (b) represents the permeability of CO₂ molecules under different oxidation degrees

从图中可以发现，GO 氧化度的变化对 CO₂ 和 N₂ 的影响程度差异非常明显。对 CO₂ 而言，随着氧化度的增加，气体的渗透率呈现上升的趋势且变化非常明显。当氧化度为 0.2 时，CO₂ 的渗透率为 0.573×10^6 GPU；当氧化度为 0.3 时，CO₂ 的渗透率变化并不明显，仅仅增加了约 0.2×10^6 GPU，此时渗透率为 0.703×10^6 GPU。但是当氧化度增加为 0.4 时，CO₂ 的渗透性能发生了突增，是氧化度为 0.3 时的 2 倍左右。这就意味着，我们可以通过适当的调整 GO 的氧化度来有效的改善 CO₂ 的渗透性能。对于 N₂ 而言，N₂ 的变化趋势与 CO₂ 的变化趋势明显不同。根据图 4-2 (a) 所示，随着氧化度的变化，N₂ 的渗透率没有发生变化，几乎都不能通过渗透膜，此时我们认为 N₂ 的渗透率为 0 GPU。这就说明，氧化度的变化对 N₂ 在 GO-SDESM 的渗透扩散几乎不产生影响。此时 GO-SDESM 能够一直保持优异的 CO₂ 气体选择性能。综合考虑气体的选择性能和渗透性能，发现当氧化度为 0.4 时，GO-SDESM 具有最优异的气体分离性能。

4.3.2 不同氧化度对 GO-SDESM 气体分离机制的影响

在上面讨论中发现 GO-SDESM 在不同的氧化度下，气体的渗透性能具有明显的差异。根据前面两章的研究结果表明气体溶解度、深共晶溶剂的分布状态以及各类相互作用能是影响气体分离的主要因素。因此，在下面工作中，通过研究气体溶解度、深共晶溶剂的分布状态、深共晶溶剂与气体之间的相互作用、ChCl 与 EG 之间的相互作用、气体的传输行为、自由体积等参数揭示氧化度对气体分离机制的影响。

在第二章中，我们发现气体分子的溶解度是影响气体扩散的主要因素之一，因为它直接决定了气体分子扩散的驱动力。因此，分别计算了在不同氧化度下，CO₂和N₂分子的溶解度，结果如图4-3所示。

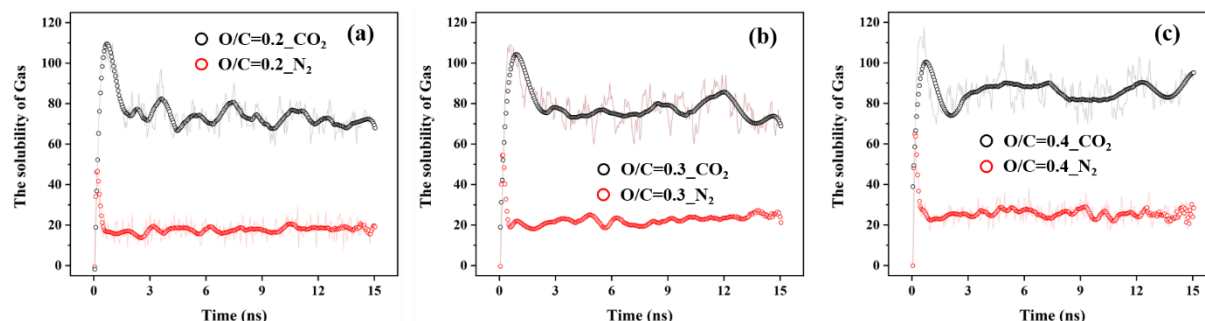


图 4-3 (a)、(b)、(c) 分别代表着氧化度在 0.2、0.3、0.4 情况下，气体分子的溶解度
 Figure 4-3 (a), (b) and (c) respectively represent the solubility of gas molecules when the oxidation degree is 0.2, 0.3 and 0.4

从图中明显可以看出，在三种情况下溶解于 GO-SDESM 内的 CO₂ 分子数目远远多于 N₂ 分子数目。根据前面的研究结果表明，气体分子溶解的数目越多，扩散驱动力越大，越有利于气体分子扩散。这就说明 CO₂ 分子的扩散驱动力非常高，更有利于扩散。而 N₂ 分子溶解的数目非常少，导致其扩散驱动力较低，不利于 N₂ 分子扩散。因此 GO-SDESM 具有非常优异的 CO₂ 选择性。综合比较图 4-3 (a)、4-3 (b)、4-3 (c)，可以得出以下结果：氧化度增加，溶解于分离膜内的 CO₂ 分子数目发生了明显的增加趋势。当氧化度为 0.2 时，溶解的分子数目平均约为 70 个左右；当氧化度增加到 0.3 时，CO₂ 分子数目增加到了 80 左右；当氧化度进一步增加时，溶解的 CO₂ 分子数目进一步增加，此时溶解的 CO₂ 分子数目平均为 90 左右。因此，我们可知适当的增加 GO 的氧化度，能够增加 CO₂ 分子的溶解度，进而提高气体分子扩散的驱动力，增加其渗透性能，这与前面图 4-2 所示的结果一致。对于 N₂ 而言，从图中发现随着氧化度的增加，溶解于 GO-SDESM 的 N₂ 分子同样呈现了上升趋势，但是整体上升的趋势不大，始终维持在 20~30 之间。除此之外，在三种氧化度下，N₂ 分子的溶解度都非常低，虽然随着氧化度的增加，其溶解度有所上升，但是产生的驱动力不足以使其进行扩散渗透，因此 N₂ 的渗透性能非常差。从而保证了 GO-SDESM 具有非常优异的 CO₂ 选择性能。

上一章的研究结果表明，CO₂/N₂ 气体分子在 GO-SDESM 内的扩散行为和传输能力同样是影响气体渗透性能的重要因素之一。为了能够更加直观的表征其传输扩散的行为，

我们统计了整个模拟时间内的气体分子的扩散行为情况。并结合 VMD 轨迹和 MATLAB 软件做出气体的扩散轨迹图，结果如图 4-4 和 4-5 所示。

图 4-4 主要描述了 CO_2 在不同氧化度下的传输扩散行为。从图中可以发现，当氧化度为 0.2 时 ($\text{O}/\text{C}=0.2$)， CO_2 分子主要集中在气体入口室一侧，在分离膜内的扩散范围是非常有限的，从而导致了低的 CO_2 渗透率。当氧化度增加到 0.3 和 0.4 时， CO_2 的传输扩散行为发生了明显的变化。向渗透室一侧扩散的范围增大，这就意味着 CO_2 的传输扩散能力增强，具有较高的 CO_2 渗透率。对于 N_2 而言，从图中可以发现在 GO-SDESM 中， N_2 的传输范围始终非常有限。随着氧化度的增加， N_2 的传输能力变化并不明显，始终集中在气体入口室一侧。因为其较差的 N_2 传输扩散能力，促使该复合膜具有优异的 CO_2 分离性能。综合考虑 CO_2 和 N_2 的传输扩散能力，发现当氧化度为 0.4 时， CO_2 具有优异的传输扩散能力，而此时 N_2 的扩散能力较差，因此氧化度为 0.4 时，该 GO-SDESM 具有优异的气体分离性能。这与前面计算结果一致。

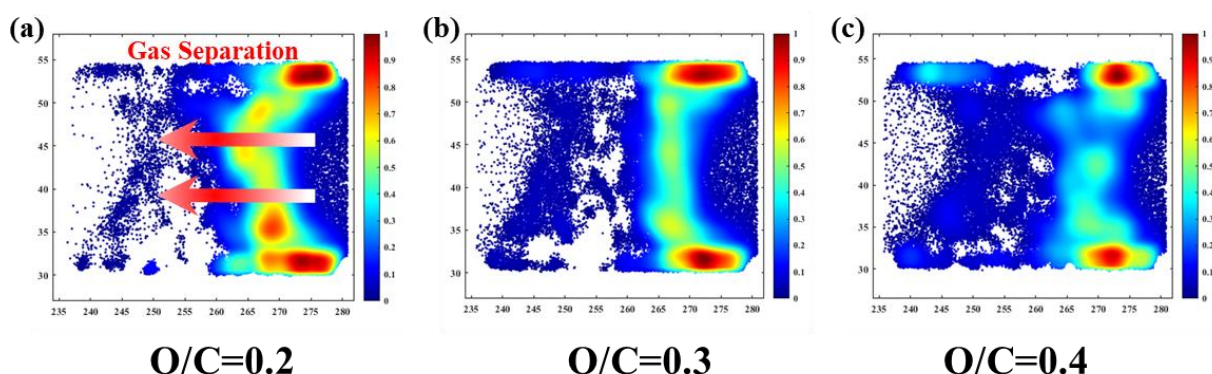


图 4-4 CO_2 气体分子在不同氧化度下的扩散行为；箭头方向代表着气体扩散的方向，明亮区域代表着气体分子更容易渗透扩散的区域

Figure 4-4 The diffusion behavior of CO_2 gas molecules under different oxidation degrees; The direction of the arrow represents the direction of diffusion of the gas, and the bright areas represent areas where the gas molecules are more likely to permeate and diffuse

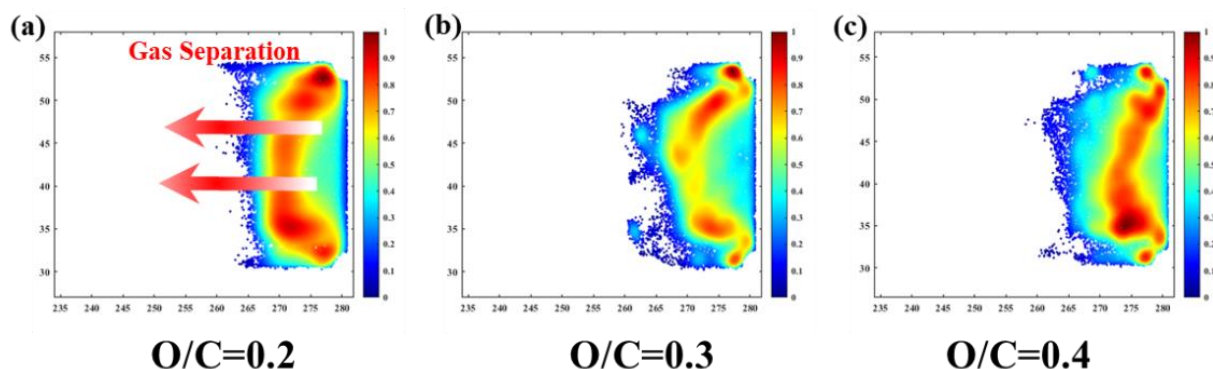


图 4-5 N_2 气体分子在不同氧化度下的扩散行为；箭头方向代表着气体扩散的方向，明亮区域代表着气体分子更容易渗透扩散的区域

Figure 4-5 The diffusion behavior of N_2 gas molecules under different oxidation degrees; The direction of the arrow represents the direction of diffusion of the gas, and the bright areas represent areas where the gas molecules are more likely to permeate and diffuse

上一章的工作中表明，受限空间内的深共晶溶剂的分布状态对气体的分离性能具有明显的影响作用。因此我们分别研究了在不同氧化度下深共晶溶剂的分布状态，以此来揭示氧化度对深共晶溶剂分布状态的影响。并结合 VMD 轨迹和 MATLAB 软件做出其分布状态散点图，结果如图 4-6 所示。

从图 4-6 可知，与第二章讨论结果一致，在受限空间内的深共晶溶剂都呈现出了层状分布结构，并且 EG 分子更加倾向于吸附在 GO 膜材料表面。这些明显的分层现象能够为气体扩散提供更多的传输路径，从而有利于气体分子的扩散。我们分别对比在不同氧化度下 EG 分子的分布情况，当氧化度为 0.2 时，可以发现 EG 虽然主要吸附在 GO 膜材料表面，但是在膜中间仍然具有非常明显的高密度区域。当氧化度增加（ $O/C=0.3$ 、 0.4 ）时，发现 EG 分子更加倾向于向 GO 膜材料表面移动并吸附。除此之外，EG 分子的层状分布更加明显，更加有利于气体分子扩散。对于深共晶溶剂内的其他分子，我们发现它们具有相同的分布趋势，随着氧化度的增加，ChCl 分子同样更加倾向于 GO 膜材料表面吸附，所形成的层状分布也更加明显。综合考虑深共晶溶剂分子的分布状态和气体渗透扩散的关系，我们可知随着 GO 氧化度的增加，更加有利于深共晶溶剂形成层状分布，从而促进了气体分子扩散。

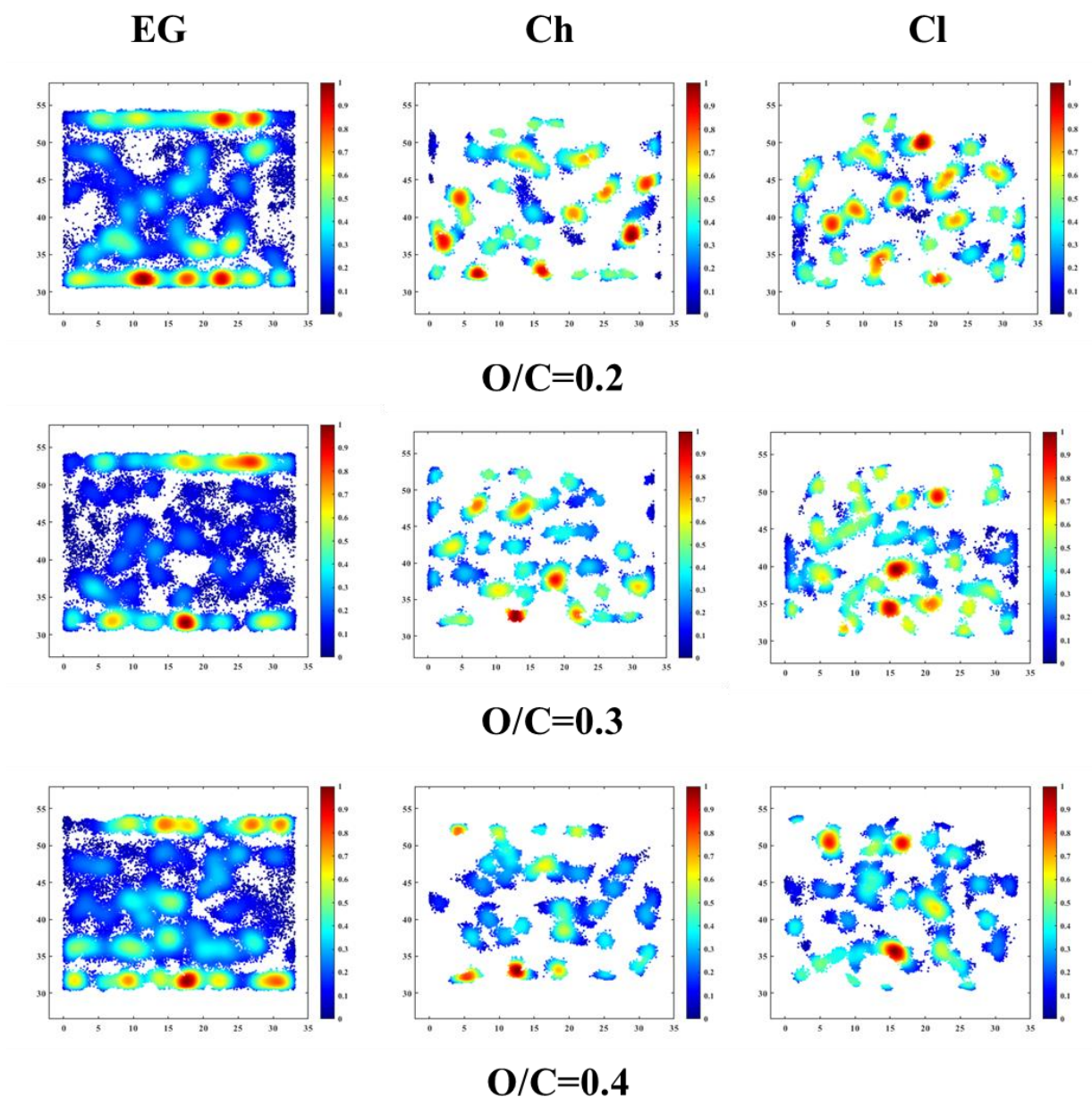


图 4-6 深共晶溶剂在不同氧化度下的分布示意图，明亮区域代表着分布含量高
 Figure 4-6 Distribution diagram of DES under different oxidation degrees, bright area represents high distribution content

为了进一步揭示在不同氧化度下深共晶溶剂分布状态差异的原因，分别计算了在不同氧化度下 GO 膜材料与深共晶溶剂内各分子之间的相互作用，结果如图 4-7 (a)、4-7 (b)、4-7 (c) 所示。从图中可以发现，在受限空间内 GO 与深共晶溶剂内各分子之间相互作用的规律始终是 $EG > Ch > Cl$ ，这也进一步解释了 EG 分子优先吸附在 GO 膜材料表面的原因。综合比较在不同氧化度下 GO 与深共晶溶剂内各分子之间的相互作用，发现随着氧化度的增加，GO 与各分子之间的相互作用都呈现上升趋势。换句话说，各个

分子会更加倾向于向 GO 膜材料表面移动。在移动的过程中，深共晶溶剂在受到膜材料以及深共晶溶剂分子之间的相互作用，会导致其形成更加明显的分层现象。这与上面讨论的深共晶溶剂分布状态的结果一致。

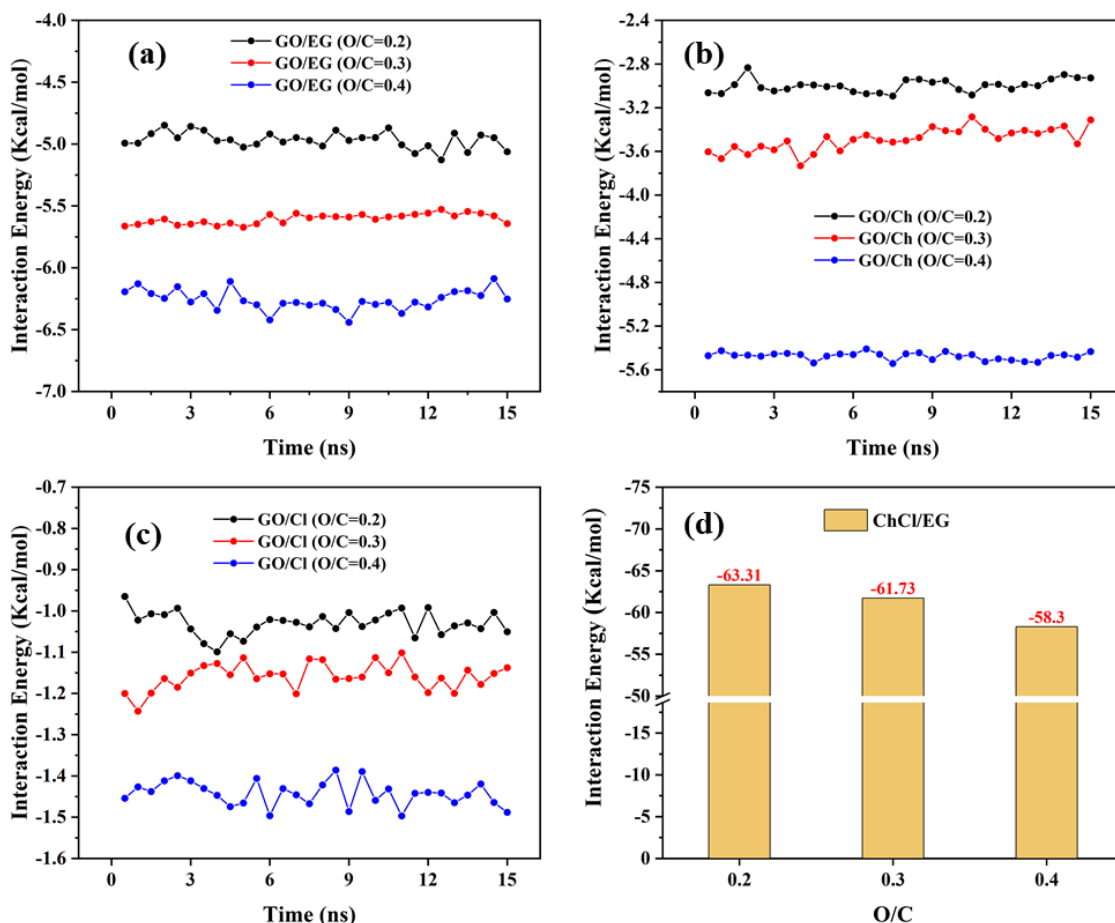


图 4-7 (a)、(b)、(c) 分别代表着在不同氧化度下 GO 与深共晶溶剂内各分子之间的相互作用；(d) 代表着在不同氧化度下，ChCl 与 EG 分子之间的相互作用

Figure 4-7 (a), (b) and (c) respectively represent the interaction energies between GO and each molecules in DES under different oxidation degrees. (d) represents the interaction energy between ChCl and EG molecules under different oxidation degrees

根据前两章的结果表明，深共晶溶剂中 EG 分子与 ChCl 分子之间的相互作用是影响气体分子扩散的重要因素之一，因为它是决定深共晶溶剂粘度的主要因素。在此我们计算了在不同氧化度下 EG 分子与 ChCl 分子之间的相互作用，如图 4-7 (d) 所示。计算结果表明，随着 GO 氧化度的增加，EG 分子与 ChCl 分子之间的相互作用呈现下降的趋势。当氧化度为 0.2 时，EG 分子与 ChCl 分子之间的相互作用为-63.31 kcal/mol，在第一章中我们计算了体相状态下 EG 分子与 ChCl 分子之间的相互作用约为-68 kcal/mol，相互作用能下降了近 7%。造成这种现象的主要原因是 GO 膜材料的存在，改变了深共

晶溶剂的分布状态，进而影响了两者之间的相互作用。结果进一步证实了在受限空间内能够有效的降低 EG 分子和 ChCl 分子之间的相互作用，从而降低深共晶溶剂的粘度并增加气体渗透扩散能力。当氧化度增加到 0.3 时，两者之间的相互作用从 -63.31 kcal/mol 降低到 -61.73 kcal/mol，降低的程度非常低。当氧化度增加到 0.4 时，发现两者之间的相互作用降低的程度更大，约为 -58.3 kcal/mol。我们发现氧化度从 0.3 增加到 0.4 时，EG 分子与 ChCl 分子之间的相互作用下降的程度更大，这就意味着深共晶溶剂的粘度下降程度更大，从而更加有利于气体分子扩散。根据图 4-2 中 CO₂ 分子渗透率变化的趋势来看，氧化度从 0.3 变化到 0.4 时，气体的渗透率变化更大，结果一致。因此，适当的增加 GO 的氧化度，能够有效的降低 EG 与 ChCl 分子之间的相互作用，更加有利于气体传输扩散。

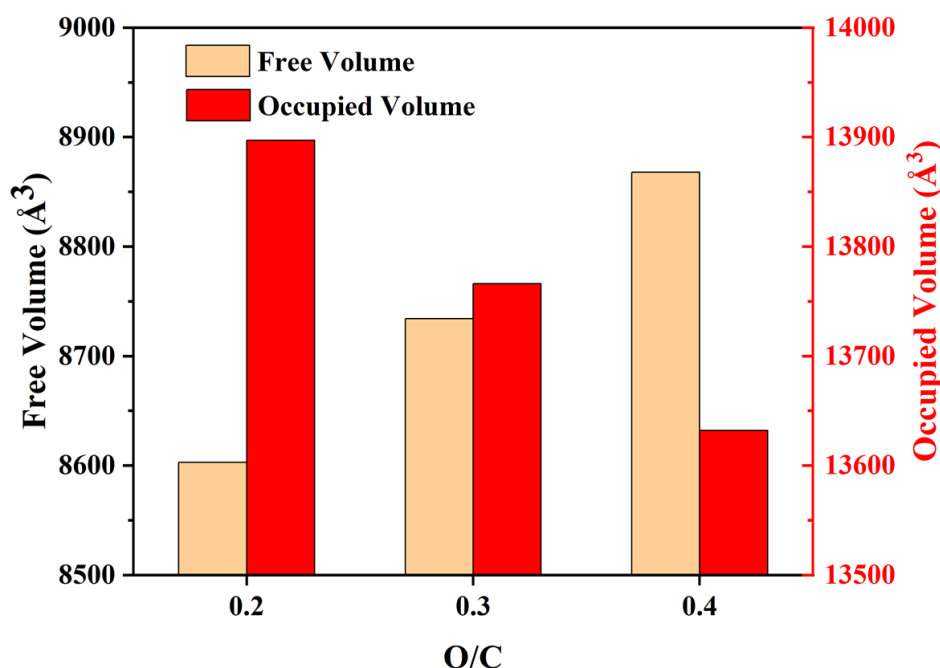


图 4-8 在不同氧化度下，深共晶溶剂的自由体积和占据体积

Figure 4-8 The free volume and occupied volume of DES at different oxidation degrees

在第一章中，我们可知复合膜内的自由体积是影响气体分子扩散的因素之一。因此，分别计算了在不同氧化度下，GO-SDESM 内的自由体积，结果如图 4-8 所示。从图中我们可知，随着氧化度的增加，空间的自由体积发生了明显的变化。当氧化度为 0.2 时，GO-SDESM 内的自由体积约为 8600 Å³。随着氧化度增加，自由体积呈现增加趋势，当

氧化度为 0.4 时，自由体积为 8850 \AA^3 左右。我们可知随着自由体积的增加，一方面 GO-SDESM 能够为气体提供更多的路径及空间从而更加有利于气体分子扩散；另一方面能够为气体分子溶解提供更多的空间，从而提高气体的溶解度。这与前面结果一致。造成自由体积增加的原因主要是，随着氧化度的增加，GO 膜材料对深共晶溶剂分子的相互作用增强，深共晶溶剂分子在移动的过程中会出现更明显的分层现象，进而导致自由体积增加。

4.4 本章小结

在本章工作中，我们构建了不同氧化度的 GO-SDESM 模型并采用分子动力学模拟的方法。研究了不同氧化度 ($O/C=0.2$ 、 0.3 、 0.4) 对 GO-SDESM 气体分离性能的影响，并揭示其影响机制。

首先，研究了在不同氧化度下气体的分离性能。研究表明，气体的分离性能与氧化度有着密切的联系。对 CO_2 而言，随着氧化度的增加，气体渗透率呈现逐渐上升的趋势；但是对 N_2 而言，氧化度的变化对其渗透性能几乎不产生影响，并且都具有非常优异的选择性能。因此，综合考虑气体的渗透性能和选择性能，我们认为当氧化度为 0.4 时，分离膜具有更加优异的分选性能。

接着，通过研究深共晶溶剂的分布状态、深共晶溶剂与气体之间的相互作用、 ChCl 与 EG 之间的相互作用、气体的扩散传输行为、自由体积等参数揭示氧化度对气体分离机制的影响。研究表明，随着 GO 氧化度的增加，GO 膜材料与深共晶溶剂各分子之间的相互作用增强，形成了更加明显的层状分布，促进了气体的渗透扩散；氧化度的增加，导致了 EG 分子与 ChCl 分子之间的相互作用降低，从而降低了 DES 粘度；除此之外，氧化度的增加还导致了 GO-SDESM 内自由体积的增加，一方面增加了气体溶解度，另一方面增加了气体扩散的路径，两者都促进了气体扩散。因此，在一定程度下设计合理的 GO 的氧化度，能够有效的提升 GO-SDESM 的气体分离性能。

第 5 章 结论与展望

本论文针对 2D-SDESM 的气体分离性能和微观机制做了深入研究。采用分子动力学模拟的方法，研究了深共晶溶剂中氢键供受体比例、GO 的层间距和氧化度对 GO-SDESM 气体分离性能的影响并揭示了其分离的微观机制。本论文的主要结论如下：

(1) 深入研究了氢键供受体比例对 GO-SDESM 气体分离性能的影响。研究表明，深共晶溶剂与气体分子 (CO_2/N_2) 之间相互作用能的差异是 GO-SDESM 具有 CO_2 分离性能的决定性因素。随着 EG 摩尔比含量的增加，气体的渗透性能呈现增加的趋势；当 EG 含量增加到一定程度时， CO_2 的选择性能就有所下降。具体原因如下，随着 EG 摩尔比含量的增加，导致了 ChCl 与 EG 分子之间相互作用能减弱、GO-SDESM 内自由体积的增加。这些因素都促进了气体分子扩散。但是，当 EG 含量增加到一定程度时， N_2 渗透率的增长速度大于 CO_2 渗透率的增长速度，从而导致了 CO_2 选择性能降低。

(2) 进一步研究了 GO 的层间距对 GO-SDESM 气体分离性能的影响。研究表明， CO_2 和 N_2 的渗透率都会随着 GO-SDESM 层间距的增加呈现上升的趋势，而 CO_2 的选择性能先保持不变，然后呈现骤减的现象。当层间距为 $23 \text{ \AA} \sim 25 \text{ \AA}$ 时，GO-SDESM 的 CO_2 分离性能最佳。具体表现为，当层间距增加时，深共晶溶剂的层状分布更加明显、ChCl 和 EG 分子之间相互作用能降低（粘度下降）都促进了气体分子渗透率的增加； CO_2 和 N_2 的扩散传输能力也得到了有效改善。但是，当层间距增加到某一临界值时， N_2 的渗透率超过了 CO_2 的渗透率，此时 GO-SDESM 失去了 CO_2 分离性能。

(3) 基于 GO 表面的特殊性质，研究了 GO 的氧化度对 GO-SDESM 气体分离性能的影响。研究表明， CO_2 的渗透性能会随着 GO 的氧化度的变大而变得更加优异；而 N_2 分子始终无法渗透扩散，对其渗透性能几乎不产生影响。因此该 GO-SDESM 的氧化度在 0.4 时具有最优的 CO_2 分离性能。主要归结于以下原因，随着 GO 氧化度的增加，深共晶溶剂具有更明显的层状分布；ChCl 与 EG 分子之间相互作用能降低；GO-SDESM 自由体积增加； CO_2 扩散能力和溶解能力的提升等都促进了气体扩散。

综上，本文从各类相互作用能、气体溶解度和自由体积等方面深入研究了氢键供体和氢键受体之间的比例、GO-SDESM 的层间距和氧化度对 GO-SDESM 的气体分离性能的影响，明确了 GO-SDESM 的气体分离机制和影响气体分离性能的规律。为后续实验

中新型 2D-SDESM 的优化设计以及制备提供了良好的理论指导。

参考文献

- [1] Erickson P., Lazarus M., Piggot G. J. N. C. C. Limiting Fossil Fuel Production as the Next Big Step in Climate Policy[J]. *Nature Climate Change*, 2018, 8(12): 1037-1043.
- [2] Gao W, Liang S, Wang R, et al. Industrial carbon dioxide capture and utilization: state of the art and future challenges[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(23): 8584-8686.
- [3] Bhatia S K, Bhatia R K, Jeon J M, et al. Carbon dioxide capture and bioenergy production using biological system-A review[J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2019, 110: 143-158.
- [4] AK-BHD M. WMO Greenhouse Gas Bulletin[J]. World Meteorological Organization: Geneva, Switzerland, 2021.
- [5] 丁辉. 双碳背景下中国气候投融资政策与发展研究[D]. 中国科学技术大学, 2021.
- [6] Hasib-ur-Rahman M, Siaj M, Larachi F. Ionic liquids for CO₂ capture-development and progress[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, 49(4): 313-322.
- [7] Anderson T R, Hawkins E, Jones P D. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models[J]. *Endeavour*, 2016, 40(3): 178-187.
- [8] Tan L S, Shariff A M, Lau K K, et al. Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column: A review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(6): 1874-1883.
- [9] Wouters B, van de Wal R S W. Global sea-level budget 1993--present[J]. *Earth System Science Data*, 2018, 10(3): 1551-1590.
- [10] Deutsch C, Brix H, Ito T, et al. Climate-forced variability of ocean hypoxia[J]. *science*, 2011, 333(6040): 336-339.
- [11] Hepburn C, Adlen E, Beddington J, et al. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 87-97.
- [12] Boot-Handford M E, Abanades J C, Anthony E J, et al. Carbon capture and storage update[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 130-189.

- [13] Peridas G, Schmidt B M. The role of carbon capture and storage in the race to carbon neutrality[J]. *The Electricity Journal*, 2021, 34(7): 106996.
- [14] Wang M, Lawal A, Stephenson P, et al. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review[J]. *Chemical engineering research and design*, 2011, 89(9): 1609-1624.
- [15] Gupta M, Coyle I, Thambimuthu K. CO₂ capture technologies and opportunities in Canada[C]//1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop. 2003, 18: 19.
- [16] Metz B, Davidson O, De Coninck H C, et al. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [17] Tomé L C, Marrucho I M. Ionic liquid-based materials: A platform to design engineered CO₂ separation membranes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(10): 2785-2824.
- [18] Md Jalil A A, Rostani K, Ahmad Samawe R, et al. Influence of CO₂ nucleation rate towards cryogenic separation technologies in bulk CO₂ separation from natural gas[C]//Offshore Technology Conference-Asia. OnePetro, 2014.
- [19] Knapik E, Kosowski P, Stopa J. Cryogenic liquefaction and separation of CO₂ using nitrogen removal unit cold energy[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 131: 66-79.
- [20] Song C, Liu Q, Deng S, et al. Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101: 265-278.
- [21] Osman A I, Hefny M, Abdel Maksoud M I A, et al. Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(2): 797-849.
- [22] Ausfelder F, Baltac S. Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage CCUS in Clean Energy Transitions[C]. IEA, 2020.
- [23] Madejski P, Chmiel K, Subramanian N, et al. Methods and techniques for CO₂ capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies[J]. *Energies*, 2022, 15(3): 887.

- [24] Wang Y, Zhao L, Otto A, et al. A review of post-combustion CO₂ capture technologies from coal-fired power plants[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 650-665.
- [25] Mostafavi E, Ashrafi O, Navarri P. Assessment of process modifications for amine-based post-combustion carbon capture processes[J]. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 4: 100249.
- [26] Mahi M R, Mokbel I, Negadi L, et al. Experimental solubility of carbon dioxide in monoethanolamine, or diethanolamine or N-methyldiethanolamine (30 wt%) dissolved in deep eutectic solvent (choline chloride and ethylene glycol solution)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 289: 111062.
- [27] 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.
- [28] Villalobos L F, Vahdat M T, Dakhchoune M, et al. Large-scale synthesis of crystalline g-C₃N₄ nanosheets and high-temperature H₂ sieving from assembled films[J]. *Science advances*, 2020, 6(4): 9851.
- [29] Sifat N S, Haseli Y. A critical review of CO₂ capture technologies and prospects for clean power generation[J]. *Energies*, 2019, 12(21): 4143.
- [30] 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.
- [31] Han Y, Ho W S W. Polymeric membranes for CO₂ separation and capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 628: 119244.
- [32] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. *Journal of membrane science*, 2008, 320(1-2): 390-400.
- [33] Comesaña-Gándara 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] Sanaeepur H, Mashhadikhan S, Mardassi G, et al. Aminosilane cross-linked poly ether-

- block-amide PEBAX 2533: Characterization and CO₂ separation properties[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(8): 1339-1349.
- [35] Dechnik J, Gascon J, Doonan C J, et al. Mixed-matrix membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(32): 9292-9310.
- [36] Bernardo P, Clarizia G. 30 years of membrane technology for gas separation[J]. *Chemical engineering transactions*, 2013, 32: 1999-2004.
- [37] Cheng L, Liu G, Zhao J, et al. Two-dimensional-material membranes: manipulating the transport pathway for molecular separation[J]. *Accounts of Materials Research*, 2021, 2(2): 114-128.
- [38] 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.
- [39] Friess K, Izák P, Kárászová M, et al. A review on ionic liquid gas separation membranes[J]. *Membranes*, 2021, 11(2): 97.
- [40] Ying W, Zhou K, Hou Q, 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.
- [41] Pelaquim F P, Barbosa Neto A M, Dalmolin I A L, et al. Gas solubility using deep eutectic solvents: review and analysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(24): 8607-8620.
- [42] Shen Y, Abedin R, Hung F R. On the performance of confined deep eutectic solvents and ionic liquids for separations of carbon dioxide from methane: molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2019, 35(10): 3658-3671.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] Cheng L, Liu G, Jin W. Recent progress in two-dimensional-material membranes for gas separation[J]. *Acta Phys. Chim. Sin*, 2019, 35: 1090-1098.

- [46] Li H, Song Z, Zhang X, et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. *Science*, 2013, 342(6154): 95-98.
- [47] Wang S, Wu Y, Zhang N, et al. A highly permeable graphene oxide membrane with fast and selective transport nanochannels for efficient carbon capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3107-3112.
- [48] Peng Y, Li Y, Ban Y, et al. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes[J]. *Science*, 2014, 346(6215): 1356-1359.
- [49] Wang X, Chi C, Zhang K, et al. Reversed thermo-switchable molecular sieving membranes composed of two-dimensional metal-organic nanosheets for gas separation[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-10.
- [50] Qian Q, Asinger P A, Lee M J, et al. MOF-based membranes for gas separations[J]. *Chemical reviews*, 2020, 120(16): 8161-8266.
- [51] Hiraide S, Sakanaka Y, Kajiro H, et al. High-throughput gas separation by flexible metal-organic frameworks with fast gating and thermal management capabilities[J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 1-15.
- [52] Hu J, Wang Y, Wu L. Selective Separation of Gases by Metal Organic Framework Materials (Mofs)[C]//*Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2022, 2194(1): 012005.
- [53] Zhao Z, Ma X, Kasik A, et al. Gas separation properties of metal organic framework (MOF-5) membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(3): 1102-1108.
- [54] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [55] Shen J, Liu G, Ji Y, et al. 2D MXene nanofilms with tunable gas transport channels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(31): 1801511.
- [56] Wang S, Xie Y, He G, et al. Graphene oxide membranes with heterogeneous nanodomains for efficient CO_2 separations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(45): 14246-14251.

- [57] Jin X, Foller T, Wen X, et al. Effective separation of CO₂ using metal-incorporated rGO membranes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 1907580.
- [58] 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.
- [59] Liu M, Gurr P A, Fu Q, et al. Two-dimensional nanosheet-based gas separation membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23169-23196.
- [60] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. *Chemical communications*, 2003 (1): 70-71.
- [61] Abbott A P, Harris R C, Ryder K S, et al. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(1): 82-90.
- [62] Adeyemi I, Abu-Zahra M R M, Alnashef I. Novel green solvents for CO₂ capture[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 2552-2560.
- [63] Hansen B B, Spittle S, Chen B, et al. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications[J]. *Chemical reviews*, 2020, 121(3): 1232-1285.
- [64] Maheswari A M U, Palanivelu K. Absorption of carbon dioxide in alkanolamines in deep eutectic solvent medium for CO₂ gas separation[J]. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences ISSN*, 2004, 974: 2115.
- [65] Altamash T, Amhamed A, Aparicio S, et al. Effect of hydrogen bond donors and acceptors on CO₂ absorption by deep eutectic solvents[J]. *Processes*, 2020, 8(12): 1533.
- [66] Ullah R, Atilhan M, Anaya B, et al. A detailed study of cholinium chloride and levulinic acid deep eutectic solvent system for CO₂ capture via experimental and molecular simulation approaches[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(32): 20941-20960.
- [67] García G, Atilhan M, Aparicio S. A theoretical study on mitigation of CO₂ through advanced deep eutectic solvents[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 39: 62-73.
- [68] Garcia G, Atilhan M, Aparicio S. Interfacial properties of deep eutectic solvents regarding to CO₂ capture[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(37): 21413-21425.

- [69] Wibowo H, Liao W, Zhou X, et al. Study on the effect of operating parameters towards CO₂ absorption behavior of choline chloride-monoethanolamine deep eutectic solvent and its aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020, 157: 108142.
- [70] Zubeir L F, Van Osch D J G P, Rocha M A A, et al. Carbon dioxide solubilities in decanoic acid-based hydrophobic deep eutectic solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(4): 913-919.
- [71] Ren H, Lian S, Wang X, et al. Exploiting the hydrophilic role of natural deep eutectic solvents for greening CO₂ capture[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 193: 802-810.
- [72] Gabriele F, Chiarini M, Germani R, et al. Effect of water addition on choline chloride/glycol deep eutectic solvents: Characterization of their structural and physicochemical properties[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 291: 111301.
- [73] Haider M B, Kumar R. Solubility of CO₂ and CH₄ in sterically hindered amine-based deep eutectic solvents[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117055.
- [74] Alioui O, Benguerba Y, Alnashef I M. Investigation of the CO₂-solubility in deep eutectic solvents using COSMO-RS and molecular dynamics methods[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 307: 113005.
- [75] Liang X, Fu Y, Chang J. Effective separation, recovery and recycling of deep eutectic solvent after biomass fractionation with membrane-based methodology[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 409-416.
- [76] Jiang B, Dou H, Wang B, et al. Silver-based deep eutectic solvents as separation media: supported liquid membranes for facilitated olefin transport[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 6873-6882.
- [77] Deng R, Sun Y, Bi H, et al. Deep eutectic solvents as tuning media dissolving Cu⁺ used in facilitated transport supported liquid membrane for ethylene/ethane separation[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(10): 11146-11155.
- [78] Taghizadeh M, Taghizadeh A, Vatanpour V, et al. Deep eutectic solvents in membrane science and technology: Fundamental, preparation, application, and future perspective[J].

- Separation and Purification Technology, 2021, 258: 118015.
- [79] Amira M N, Hatim M D I, Jullok N, et al. Synthesis and Preparation of Asymmetric PVDF-co-PTFE/DES Supported Membrane for CO₂/N₂ Separation[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018, 429(1): 012067.
- [80] Craveiro R, Neves L A, Duarte A R C, et al. Supported liquid membranes based on deep eutectic solvents for gas separation processes[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254: 117593.
- [81] Shen Y, He X, Hung F R. Structural and dynamical properties of a deep eutectic solvent confined inside a slit pore[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(43): 24489-24500.
- [82] Lin H, Gong K, Ying W, et al. CO₂-Philic Separation Membrane: Deep Eutectic Solvent Filled Graphene Oxide Nanoslits[J]. Small, 2019, 15(49): 1904145.
- [83] Lin H, Gong K, Hykys P, et al. Nanoconfined deep eutectic solvent in laminated MXene for efficient CO₂ separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126961.
- [84] Mubashir M, Jusoh N, Majeed Z, et al. WITHDRAWN: Sustainable liquid membrane separation using interfacial engineering of deep eutectic solvent and cellulose acetate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020:124345.
- [85] Martins M A R, Pinho S P, Coutinho J A P. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures[J]. Journal of Solution Chemistry, 2019, 48(7): 962-982.
- [86] Roda A, Matias A A, Paiva A, et al. Polymer science and engineering using deep eutectic solvents[J]. Polymers, 2019, 11(5): 912.
- [87] Li Z, Cui Y, Shen Y, et al. Extraction process of amino acids with deep eutectic solvents-based supported liquid membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(12): 4407-4419.
- [88] Dietz C H J T, Kroon M C, Di Stefano M, et al. Selective separation of furfural and hydroxymethylfurfural from an aqueous solution using a supported hydrophobic deep eutectic solvent liquid membrane[J]. Faraday Discussions, 2018, 206: 77-92.
- [89] Dou H, Jiang B, Zhang L, et al. Synergy of high permeability, selectivity and good stability

- properties of silver-decorated deep eutectic solvent based facilitated transport membranes for efficient ethylene/ethane separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 567: 39-48.
- [90] 马玉玲, 徐琴琴, 徐刚, 等. 支撑型离子液体膜用于捕集酸性气体研究[J]. *当代化工*, 2012, 41(7): 720-724.
- [91] Zhijun Z, Haifeng D, ZHANG X. The research progress of CO₂ capture with ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(1): 120-129.
- [92] Iarikov D D, Hacarlioglu P, Oyama S T. Supported room temperature ionic liquid membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1): 401-406.
- [93] Saeed U, Khan A L, Gilani M A, et al. Supported deep eutectic liquid membranes with highly selective interaction sites for efficient CO₂ separation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 342: 117509.
- [94] Delgado D E, King D R, Cui K, et al. High-Fidelity Hydrogel Thin Films Processed from Deep Eutectic Solvents[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(38): 43191-43200.
- [95] Dsouza S A, Pereira M M, Polisetti V, et al. Introducing deep eutectic solvents as flux boosting and surface cleaning agents for thin film composite polyamide membranes[J]. *Green chemistry*, 2020, 22(8): 2381-2387.
- [96] Leron R B, Soriano A N, Li M H. Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride + ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15 K[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, 43(4): 551-557.
- [97] Ibrahim R K, Hayyan M, AlSaadi M A, et al. Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 276: 794-800.
- [98] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45): 11225-11236.

- [99] Harris J G, Yung K H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(31): 12021-12024.
- [100]Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. *AIChE journal*, 2001, 47(7): 1676-1682.
- [101]Wan X, Wang X, Wan T, et al. Bio-inspired ferromagnetic graphene oxide/magnetic ionic liquid membrane for highly efficient CO₂ separation[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 24: 101164.
- [102]Doherty B, Acevedo O. OPLS force field for choline chloride-based deep eutectic solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(43): 9982-9993.
- [103]Nosé S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble[J]. *Molecular physics*, 1984, 52(2): 255-268.
- [104]Wang S, Tian Z, Dai S, et al. Effect of pore density on gas permeation through nanoporous graphene membranes[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(30): 14660-14666.
- [105]Yampolskii Y. Polymeric gas separation membranes[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(8): 3298-3311.
- [106]Zhang J, Zhang K, Hao X, et al. Molecular insights into the CO₂ separation mechanism of GO supported deep eutectic solvent membrane[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 366: 120248.
- [107]Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical society reviews*, 2010, 39(1): 228-240.
- [108]Wang Z, Sun J, Li N, et al. Tuning interlayer structure to construct steady dual-crosslinked graphene oxide membranes for desalination of hypersaline brine via pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120459.
- [109]Hatakeyama K, Hirose K, Awaya K, et al. The Effect of Layer Distance and Oxygen Content for Tuning Ion Permeation through Graphene Oxide Membrane[J]. *Chemistry Letters*, 2018, 47(3): 292-295.
- [110]Guan J, You X, Shi B, et al. Engineering multi-pathway graphene oxide membranes

- toward ultrafast water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119706.
- [111]Ding Y, Zeng M, Zheng Q, et al. Bidirectional and reversible tuning of the interlayer spacing of two-dimensional materials[J]. *Nature communications*, 2021, 12(1): 1-7.
- [112]Xue Y, Zhang Q, Wang W, et al. Opening two-dimensional materials for energy conversion and storage: a concept[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(19): 1602684.
- [113]Erickson P, Lazarus M, Piggot G. Limiting fossil fuel production as the next big step in climate policy[J]. *Nature Climate Change*, 2018, 8(12): 1037-1043.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

(1) 攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] **Kuiyuan Zhang**, Lixia Zhou, Zichang Wang, et al. Molecular insight into CO₂/N₂ separation using a 2D-COF supported ionic liquid membrane[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(38): 23690-23698.
- [2] Jun Zhang, **Kuiyuan Zhang**, Xishun Hao, et al. Molecular insights into the CO₂ separation mechanism of GO supported deep eutectic solvent membrane[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 366: 120248. (导师一作, 学生二作)
- [3] Mengyang Dong[‡], **Kuiyuan Zhang**[‡], Xinyi Wan, et al. Enhanced molecular transport in two-dimensional nanoconfined ionic liquids[J]. Applied Materials Today, 2022, 27: 101458. (‡:共同一作)
- [4] Mengyang Dong[‡], **Kuiyuan Zhang**[‡], Xinyi Wan, et al. Stable Two - dimensional Nanoconfined Ionic Liquids with Highly Efficient Ionic Conductivity[J]. Small, 2022, 18(14): 2108026. (‡:共同一作)
- [5] Xinyi Wan[‡], **Kuiyuan Zhang**[‡], Ting Wan, et al. Graphene oxide constructed nano Newton's cradle for ultrafast and highly selective CO₂ transport[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 652: 120475. (‡:共同一作)
- [6] Shijing Xu, **Kuiyuan Zhang**, Youguo Yan. Molecular insight into disassociation mechanism of tight oil in core-shell nanofluids flooding[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 804: 139849.

致 谢

路漫漫其修远兮，吾将上下而求索。行文至此，落笔为终，转眼之间研究生三年生活将要画上句点，求学十九载，我的学生时代也即将落下帷幕。回首三年，历历在目，有开心、有不舍、有迷茫也有坚持不懈地拼搏与奋斗。总有万般不舍，但仍心存感恩。

桃李不言，下自成蹊。在此尤其感谢我的导师张军老师，给了我进入材料多尺度模拟课题组的机会，能在这里学习是我最大的荣幸。三年间，张老师的言传身教使我学会了如何独立思考主动思考、如何面对和处理你不愿接受的结果。张老师不仅教会了我如何做科研，更教会了我为人处世之道。既为我规划了长远的奋斗目标，也实事求是地指出我的不足和需要改进之处，这是我一生中最宝贵的财富。同时我要感谢燕友果老师在三年里对我科研和生活上的关怀。他对学术的一丝不苟，严谨治学，潜移默化的影响了我的科研以及工作理念。同时，也要感谢燕老师为我创造那么多的科研机会，让自己积累了宝贵的科研经验。

山水一程，三生有幸。感谢课题组李振老师和王晓老师在我遇到难题时给我的指导。感谢巩克、万挺两位师兄在我刚刚接触科研时的耐心指导；同时感谢我的小伙伴郝羽键、齐自强、王自力、魏琦、付海强在科研和生活上的陪伴和给予我无私的帮助；这里尤其感谢我的室友也是我的挚友郝喜顺，他在过去 1000 多个日夜的陪伴让我走过了难忘的三年研究生时光。感谢马昊宇、贾泽浩等师弟在平日工作中的积极协助，感谢课题组所有师兄、师弟和师妹们，谢谢这个团结包容、有爱的大家庭。

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。你们给了我坚定的精神支撑和前进动力。

感谢一路上遇到的所有人，感谢自己。