

研究论文

多孔石墨烯气体分离膜分子渗透机理

孙成珍¹, 张锋², 柳海², 白博峰¹

(¹ 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

² 中国石油新疆油田分公司采气一厂, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要: 通过分子动力学方法模拟了 4 种不同气体分子 (He, H₂, N₂ 和 CH₄) 在多孔石墨烯气体分离膜中的穿透过程, 揭示了气体分子穿透石墨烯纳米孔的渗透机理, 指出分子的渗透不仅与其动力学参数有关, 如分子直径和质量, 还与分子在石墨烯表面的吸附有关。石墨烯表面的吸附层给气体分子的渗透提供了一个额外的路径, 因此分子在石墨烯表面的吸附越强, 分子的渗透通量越大。同时, 不同大小的纳米孔下 H₂ 分子的渗透通量都随着压力的增加而线性增加。

关键词: 分离; 渗透; 分子模拟; 膜

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.08.025

中图分类号: TQ 028.1

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 08—3026—06

Molecular permeation in nanoporous graphene gas separation membranes

SUN Chengzhen¹, ZHANG Feng², LIU Hai², BAI Bofeng¹

(¹ State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China;

² First Gas Production Factory, PetroChina Xinjiang Oilfield Branch Company, Karamay 834000, Xinjiang, China)

Abstract: A molecular dynamics simulation was performed to probe the mechanism of molecular permeation through nanoporous graphene gas separation membranes. The investigation involves 4 different gas molecules (He, H₂, N₂ and CH₄) permeating 9 graphene nanopores with different sizes. The results show that the permeation flux depends not only on the kinetic parameters of molecules, *i.e.* molecular mass and kinetic diameter, but also on the adsorption of molecules on the surface of graphene membrane. Apart from the permeation free of interactions with the graphene surface, the adsorption layer composed of molecules with high densities on the graphene surface provides an additional way for molecular permeation, increasing the permeation flux as the molecular adsorption increases. In addition, the permeation flux of H₂ molecules increases linearly with the pressure for different graphene nanopores.

Key words: separation; permeation; molecular simulation; membrane

引 言

石墨烯 (graphene)^[1] 是一种由碳原子以 sp² 杂化轨道组成六角形呈蜂巢晶格的单原子层平面薄膜, 具有很好的化学稳定性和电、热导性^[1-8]。当

在石墨烯上通过去掉部分原子形成纳米孔时, 基于分子大小的筛选效应多孔石墨烯 (nanoporous graphene) 能作为分离膜来实现混合气体的分离。目前, 已有很多研究^[9-11]证明多孔石墨烯作为一种潜在的气体分离膜具有很好的渗透性和选择性, 因为

2013-11-13 收到初稿, 2014-03-14 收到修改稿。

联系人: 白博峰。第一作者: 孙成珍 (1987—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金创新群体项目 (51121092)。

Received date: 2013-11-13.

Corresponding author: Prof. BAI Bofeng, bfbai@mail.xjtu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China for Creative Research Groups (51121092).

其只有一个原子层厚度，并且能控制纳米孔的结构和大小。同时，石墨烯的承压能力很强^[12]，所以石墨烯气体分离膜在很多工业过程中具有很好的应用前景，尤其是在天然气处理中。

渗透性是气体分离膜最重要的特性之一，高渗透性的气体分离膜能用小面积的模块在较低的压差和较短的时间内实现气体的高效分离。目前，虽有研究指出多孔石墨烯气体分离膜的渗透率要比传统气体分离膜的渗透率高几个量级^[13-14]，但人们对气体分子在多孔石墨烯中的渗透机理仍不清楚。

Du 等^[11]和 Koenig 等^[9]都指出大分子的渗透通量会高于小分子的渗透通量，如 CH₄ 分子的通量大于 N₂ 分子的通量，但是他们对这种奇特的现象都没有给出合理的解释。因此，本文旨在通过开展多孔石墨烯气体分离过程的分子动力学（MD）模拟，揭示气体分子穿透石墨烯纳米孔的渗透机理。

1 MD 模型

为了探究分子渗透机理，本文通过 MD 方法模拟了 4 种不同气体分子（He, H₂, N₂ 和 CH₄）在多孔石墨烯中的渗透过程，并且考虑 9 个不同大小的纳米孔，如图 1 所示。由图可见，该 9 个纳米孔分别由 12, 14, …, 28 个石墨烯环组成，因此被标记为 P-12, P-14, …, P-28。值得注意的是，该 9 个纳米孔对这 4 种气体分子都能渗透，没有选择性。

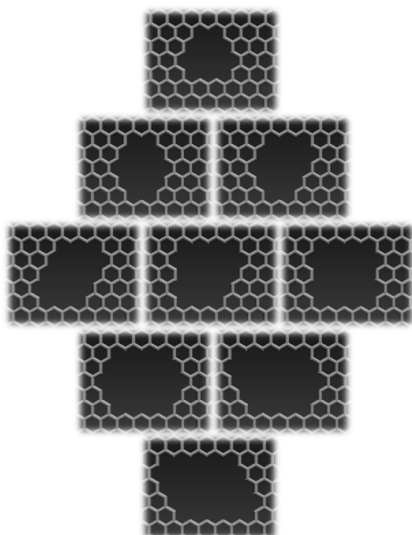


图 1 多孔石墨烯分离膜中的纳米孔结构

Fig.1 Structure of nanopores in nanoporous graphene membranes

本模拟是在一个平衡系统中进行的，石墨烯两侧的气体压力相等，同为 2.5 MPa。模拟区域大小为 3 nm×3 nm×18 nm，石墨烯布置在模拟区域中间，如图 2 所示（石墨烯在 x-y 平面上，z 方向为垂直于石墨烯的方向）。模拟过程中，位于石墨烯角落的一个碳原子一直固定不动，以防止石墨烯发生错位。初始时刻，两侧都布置了 50 个气体分子。在平行于石墨烯平面的方向上，采用周期性边界条件；而垂直于石墨烯平面的方向上，采用反射边界条件。

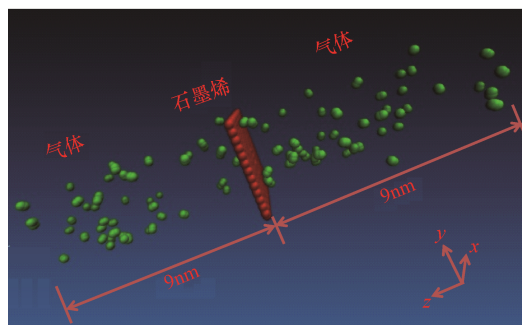


图 2 MD 模拟系统

Fig.2 MD simulation system

整个 MD 模拟是基于 LAMMPS 软件开展的，模拟总步数为 200000000，时间步长为 0.067 fs。模拟系统的温度为 300 K，采用 NVT 系综来实现温度的平衡。C 和 H 原子之间的势能用 AIREBO 势能模型^[15]

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, l \neq i, k} E_{kijl}^{\text{tors}} \right] \quad (1)$$

式中 E_{ij}^{REBO} 为共价键势能， E_{ij}^{LJ} 为 LJ 势能， E_{kijl}^{tors} 为扭曲势能。而其他原子之间的势能全部用 Lennard-Jones (LJ) 势能模型^[16]

$$\phi(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & (r_{ij} < r_{\text{cut}}) \\ 0 & (r_{ij} \geq r_{\text{cut}}) \end{cases} \quad (2)$$

式中 σ 为 LJ 势能特征长度， ϵ 为能量参数。LJ 势能参数如表 1 所示，其中 C—N 和 C—He 之间的 LJ 参数是基于 C—C 之间的 LJ 势能参数 ($\sigma = 0.340$ nm, $\epsilon = 3.861 \times 10^{-22}$ J)^[11] 根据 Lorentz-Berthelot 混合法则得到的。

表 1 LJ 势能参数

Table 1 LJ potential parameters

Item	ϵ/J	σ/nm
N—N ^[17]	5.002×10^{-22}	0.330
He—He ^[18]	1.408×10^{-22}	0.256
C—N	4.394×10^{-22}	0.335
C—He	2.578×10^{-22}	0.297

值得注意的是, CH_4 和 H_2 分子的键能已经包含在 AIREBO 势能模型中, 而 N_2 分子内的键能本文用 Harmonic 模型构造

$$E_{\text{bond}} = K(r - r_0)^2 \quad (3)$$

其中, K 为键能参数, r_0 为平衡键长。对于 $\text{N}-\text{N}$ 键, $r_0 = 0.1112 \text{ nm}$, $K = 22.816 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2[19]}$ 。

2 模拟结果

2.1 分子吸附

首先, 本文得到了气体分子在模拟区域中的分布状况, 发现在石墨烯表面气体分子的密度明显高于远离石墨烯的区域, 如图 3 所示。气体分子吸附在石墨烯表面的区域被称为吸附层, 其厚度大约为 0.6 nm 。气体分子的吸附很明显是由气体分子中的原子与石墨烯中的碳原子之间的作用引起的。近石墨烯壁面区, 该作用力很强, 导致分子运动减弱, 从而紧紧吸附在石墨烯表面; 反之, 在远离石墨烯壁面区, 该作用力减弱, 分子自由运动, 分布均匀。

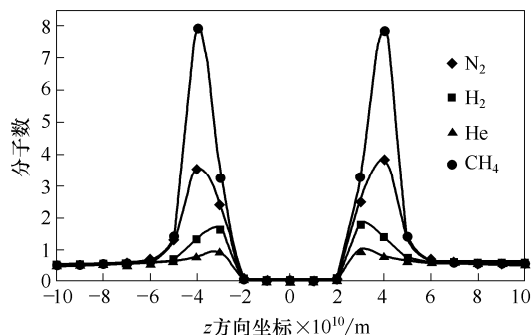


图 3 气体分子在石墨烯表面的吸附分布

Fig.3 Adsorption of gas molecules on surface of graphene

同时可以看出, 在吸附层内, 不同分子的密度分布不一样, $\text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2 > \text{He}$, 这跟不同气体分子中的原子与石墨烯碳原子之间的作用力大小有关。例如 CH_4 分子, 该分子中有 1 个 C 原子和 4 个 H 原子, 因此 CH_4 分子与石墨烯碳原子之间的作用力非常强, 导致 CH_4 分子在吸附层中分布最密; 而对于 He 分子, 由于 $\text{He}-\text{C}$ 之间的作用很弱, 使得 He 分子的吸附最弱。

2.2 渗透通量

图 4 所示为 2 个 N_2 分子渗透 P-24 的纳米孔时 z 方向的运动情况, 发现气体分子的运动主要有如下几种情况: 一是直接从一侧的气相区穿过纳米孔到达另一侧的气相区; 二是气体分子被吸附到石墨烯表面, 但没有穿过纳米孔而是返回到气相区; 三

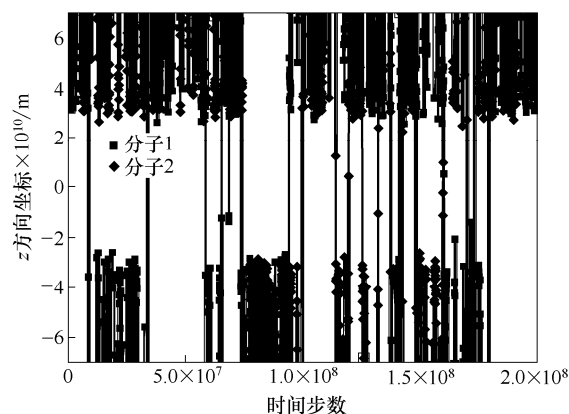


图 4 N_2 分子在 z 方向的运动情况

Fig.4 Motion of N_2 molecules in z -direction

是气体分子从一侧穿过纳米孔到另一侧的吸附层 ($|z| < 0.6 \text{ nm}$), 但没有脱附到另一侧的气相区而是返回原始侧。在计算渗透通量时, 只有分子从石墨烯的一侧穿过纳米孔并越过另一侧的吸附层后, 才被计入到渗透通量中。

由于模拟系统中石墨烯两侧的压力相等, 因此本文通过探测双向的气体分子穿透数来计算渗透通量, 其单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (以石墨烯分离膜面积为基准)。图 5 所示为 H_2 分子在不同纳米孔下的双向穿透数随着时间步数的变化, 发现穿透数随着时间线性增加。同时可以看出, 纳米孔越大, 穿透数随着时间的增加越快, 即分子的渗透通量越大。

基于穿透数随着时间的变化情况, 可以得到不同气体分子在不同纳米孔下的渗透通量, 如图 6 (a) 所示, 渗透通量 $\text{H}_2 > \text{He} > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ 。通常情况下, 认为分子越小 (分子的动能直径见表 2), 分子的渗

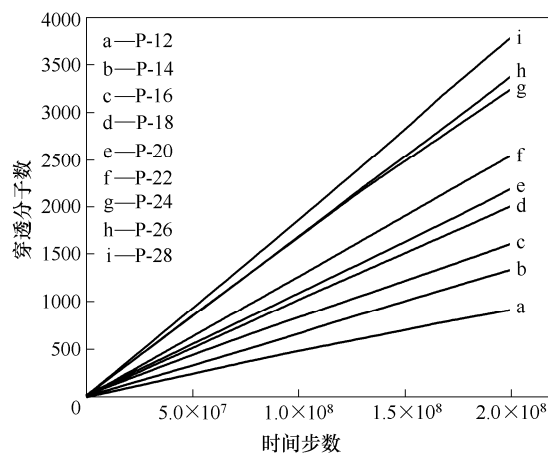


图 5 穿透纳米孔的气体分子数随着时间的变化

Fig.5 Crossings vs time permeating different nanopores

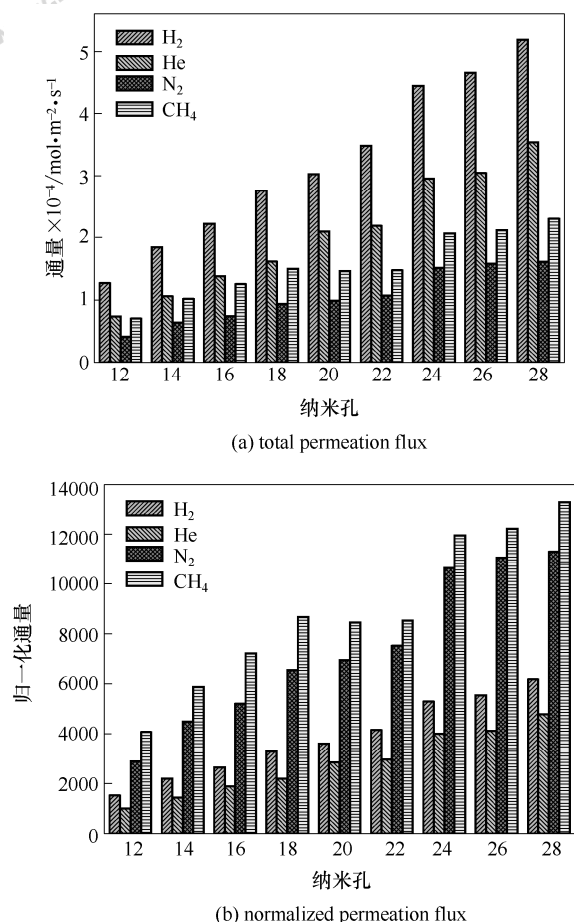


图 6 不同纳米孔下的气体通量和归一化通量

Fig.6 Gas permeation flux through different nanopores

表 2 气体分子的动能直径

Table 2 Kinetic diameter of gas molecules/nm

He	H ₂	N ₂	CH ₄
0.26	0.289	0.364	0.38

透通量越大,但实际情况并非如此。 H_2 的直径要大于 He,但 H_2 的通量大于 He。事实上,分子的渗透通量还与分子的其他动力学参数有关,如质量。

为了消除分子质量和大小对通量的影响,本文得到了一个归一化通量,即 $\text{通量} \times \sqrt{\text{质量}} \times \text{直径}^2$,如图 6 (b)所示。从图中可以看出,归一化通量 $CH_4 > N_2 > H_2 > He$,跟气体分子在石墨烯表面的吸附强度顺序一致。这意味着分子在石墨烯表面的吸附越强,分子的归一化渗透通量越大,即对于质量和大小相同的不同气体分子,分子的吸附越强,分子的渗透通量越大。例如,虽然 CH_4 的分子直径大于 N_2 ,但由于 CH_4 的吸附强度大于 N_2 ,导致 CH_4 的渗透通量大于 N_2 。

因此,气体分子在石墨烯表面的吸附对气体分

子的渗透做出很大的贡献,分子吸附层给气体分子的渗透提供了一个除了直接渗透之外的额外途径,即表面渗透(对于进入纳米孔,分子先吸附到石墨烯表面,然后再进入纳米孔;流出纳米孔亦然),如图 7 (a)所示。气体分子进入和流出石墨烯纳米孔都可以从两条路径(直接渗透和表面渗透)中任选一个,这样极大地增加了分子的渗透速率。因此,整个多孔石墨烯气体分离膜的阻力模型如图 7 (b)所示,气体分子进入和流出纳米孔都有两个不同的阻力(进入: R_{as} 和 R_{ad} , 流出: R_{ds} 和 R_{dd}),气体分子穿过纳米孔的阻力为 R_c 。

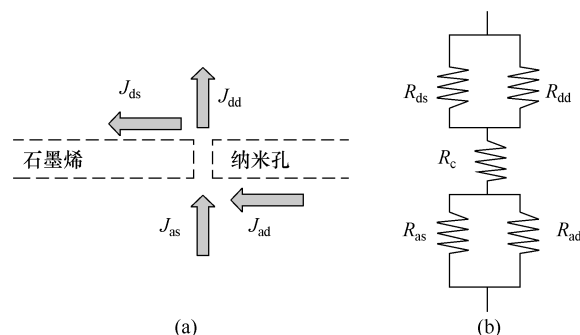


图 7 气体分子渗透石墨烯纳米孔的机理

Fig.7 Mechanisms of molecular permeation through nanopores in graphene

2.3 压力影响

基于 Langmuir 吸附模型,气体分子的渗透通量 J 跟压力 P 存在如下的关系式^[20]

$$J = k \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (4)$$

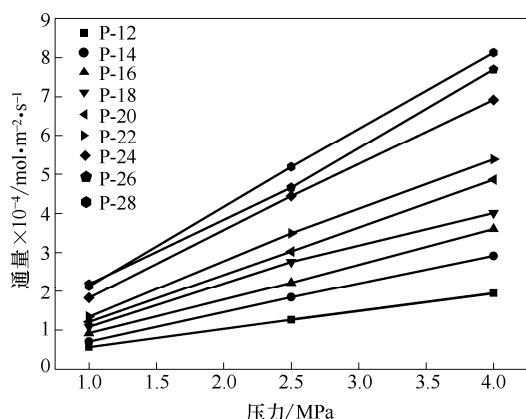
其中, k 和 α 是两个与压力无关的常数,它们只与石墨烯的表面特性、分子种类以及纳米孔结构等有关。

图 8 所示为 H_2 分子在不同纳米孔下的渗透通量与压力的关系,可以发现不同纳米孔下 H_2 的渗透通量几乎都随着压力线性增加,压力越大,通量越大。因此,对于 H_2 所有纳米孔下渗透通量与压力关联式中的常数 α [式(4)]都很小,接近于零,该常数跟纳米孔的大小几乎无关。

3 结 论

本文通过开展多孔石墨烯气体分离膜分子渗透过程的分子动力学模拟,揭示了气体分子穿透石墨烯纳米孔的渗透机理。模拟结果表明:

(1) 气体分子会吸附在石墨烯表面, CH_4 分子的吸附最强, He 分子的吸附最弱;

图 8 压力对 H_2 通量的影响Fig.8 Effect of pressure on flux of H_2

(2) 气体分子的渗透通量随着纳米孔大小的增加而增加, 当消除分子的动力学参数影响而得到一个归一化通量后, 发现分子吸附越强, 归一化渗透通量越大, 因为分子吸附层给分子的渗透提供了一个额外的路径;

(3) 不同大小的纳米孔下 H_2 分子的渗透通量都随着压力的增加而线性增加, 压力越大, 渗透通量越大。

气体分子对石墨烯纳米孔的渗透不仅与分子的动力学参数有关, 如分子直径和质量, 还与分子在石墨烯表面的吸附有关。因此, 混合气体中不同组分的体积比以及石墨烯的表面特性都会对气体的最终分离效果产生重要的影响。总之, 气体分子在多孔石墨烯纳米孔中渗透机理的揭示对石墨烯气体分离膜的设计和制造都具有重要的指导意义。

符 号 说 明

E, ϕ ——原子之间的势能, J

J ——渗透通量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

K ——键能参数, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$

k, α ——常数

P ——压力, Pa

r_0 ——平衡键长, m

ε ——LJ 势能能量参数, J

σ ——LJ 势能长度参数, m

下角标

a, c, d ——吸附、穿透和脱附

bond ——原子间的键

d, s ——直接渗透和表面渗透

i, j, k, l ——原子的序号

References

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, **6**: 183-191
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, **8**: 902-907
- [3] Chen S S, Wu Q Z, Mishra C, *et al.* Thermal conductivity of isotopically modified graphene [J]. *Nature Materials*, 2012, **11**: 203-207
- [4] Lee C, Wei X D, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, **321**: 385-388
- [5] Jia Haipeng (贾海鹏), Su Xunjia (苏勋家), Hou Genliang (侯根良). Molecular dynamic simulation of interactions on graphene/polyaniline nanocomposites interface [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2013, **64**(5): 1862-1869
- [6] Wu Chunlai (吴春来), Fan Jing (樊静). Adsorption of heavy metals by graphene based materials for wastewater purification [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2013, **32** (11): 2668-2674
- [7] He Haibo (何海波), Wang Xuyun (王许云), Bai Lijun (白立俊), Guo Qingjie (郭庆杰). Preparation and application of GR/PANI composite anode for MFC [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2014, **65** (6): 2186-2192
- [8] Wang Baowei (王保伟), Sun Qimei (孙启梅). Application of graphene in photocatalytic water splitting producing hydrogen [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2012, **31** (10): 2245-2251
- [9] Koenig S P, Wang L D, Pellegrino J, *et al.* Selective molecular sieving through porous graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**: 728-732
- [10] Jiang D E, Cooper V R, Dai S. Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation [J]. *Nano Letters*, 2009, **9**: 4019-4024
- [11] Du H L, Li J Y, Zhang J, *et al.* Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**: 23261-23266
- [12] Bunch J, Verbridge S S, Alden J S, *et al.* Impermeable atomic membranes from graphene sheets [J]. *Nano Letters*, 2008, **8**: 2458-2462
- [13] Kim H, Yoon H W, Yoon S M, *et al.* Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes [J]. *Science*, 2013, **42**: 91-95
- [14] Li H, Song Z N, Zhang X J, *et al.* Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation [J]. *Science*, 2013, **42**: 95-98
- [15] Stuart S, Tutein A B, Harrison A. A reactive potential for hydrocarbons

- with intermolecular interactions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, **112**: 6472-6486
- [16] Sun C Z, Lu W Q, Liu J, Bai B F. Molecular dynamics simulation of nanofluid's effective thermal conductivity in high-shear-rate Couette flow [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, **54**: 2560-2567
- [17] Chae K, Violi A. Mutual diffusion coefficients of heptane isomers in nitrogen: a molecular dynamics study [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, **134**: 044537
- [18] Ross R B, Mohanty S S. *Multiscale Simulation Methods for Nanomaterials* Hoboken [M]. N.J.: Wiley-Interscience, 2008
- [19] Huheey. *The Strengths of Chemical Bonds* [M]. London: Butterworths, 1958
- [20] Schrier J. Carbon dioxide separation with a two-dimensional polymer membrane [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**: 3745-3752