

## 多孔石墨烯分离 $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 的分子动力学模拟

温伯尧 孙成珍 白博峰\*

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

**摘要:** 采用分子动力学方法模拟 $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 混合气体在多孔石墨烯分离膜中的分离过程, 分析了3种纳米孔功能化修饰(N/H修饰、全H修饰和N/ $-\text{CH}_3$ 修饰)对分离过程的影响规律。模拟结果表明气体分子会在石墨烯表面形成吸附层,  $\text{CO}_2$ 分子的吸附强度高于 $\text{CH}_4$ 分子。纳米孔的功能化修饰不仅减小了纳米孔的可渗透面积, 还通过影响纳米孔边缘原子的电荷分布提高了气体分子的吸附强度, 进而影响了混合气体分子在多孔石墨烯分离膜中的渗透性和选择性。 $\text{CO}_2$ 分子在多孔石墨烯中的渗透率能达到 $10^6 \text{ GPU}$  ( $1 \text{ GPU}=3.35\times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ), 远远高于传统的聚合物分离膜。研究表明多孔石墨烯分离膜在天然气处理、 $\text{CO}_2$ 捕获等工业气体分离过程中具有广泛的应用前景。

**关键词:** 多孔石墨烯; 分离膜; 分子动力学; 功能化修饰

中图分类号: O647

## Molecular Dynamics Simulation of the Separation of $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ by Nanoporous Graphene

WEN Bo-Yao SUN Cheng-Zhen BAI Bo-Feng\*

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China)

**Abstract:** The processes involved in the separation of gaseous  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  mixtures using a nanoporous graphene membrane were simulated using a molecular dynamics method, and the effects of three functional modifications (i.e., N/H, all H, and N/ $-\text{CH}_3$  modifications) in the nanopores were analyzed. The results showed that the gas molecules could form an adsorption layer on the surface of the graphene. The adsorption intensity of the  $\text{CO}_2$  molecules was higher than that of the  $\text{CH}_4$  molecules. The functional modifications in the nanopores not only reduced the permeable area, but also improved the adsorption intensity of the gas molecules by changing the potential distribution of atoms at the edge of nanopores, and therefore affecting the permeability and selectivity of the gas mixture being separated by the nanoporous graphene membranes. Furthermore, the permeability of the  $\text{CO}_2$  molecules was as high as  $10^6 \text{ GPU}$  ( $1 \text{ GPU}=3.35\times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ), which was far greater than those of the existing polymer gas separation membranes. These results therefore demonstrate that nanoporous graphene membranes could be used in an extensive range of applications in industrial gas separation processes, such as natural gas processing and  $\text{CO}_2$  capture.

**Key Words:** Nanoporous graphene; Separation membrane; Molecular dynamics; Functional modification

Received: September 29, 2014; Revised: November 26, 2014; Published on Web: November 27, 2014.

\*Corresponding author. Email: bfbai@mail.xjtu.edu.cn; Tel: +86-29-82665316.

The project was supported by the Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (51121092) and National Funds for Distinguished Young Scientists, China (51425603).

国家自然科学基金创新群体(51121092)和国家杰出青年科学基金(51425603)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

## 1 引言

$\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 分离是天然气处理、 $\text{CO}_2$ 捕获等工业应用中一个重要的气体分离过程。<sup>1-3</sup>此外,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 分离工艺在垃圾填埋和提高原油采收率等方面也有重要应用。<sup>4</sup>相比于传统气体分离方法, 膜分离法具有能耗低、设备投资小等优点。<sup>5,6</sup>近年来, 随着纳米技术的发展, 沸石、碳纳米管、石墨烯等纳米材料构成的分离膜应运而生。<sup>7-9</sup>由碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道紧密排列呈蜂窝状晶体结构的石墨烯只有一个原子层厚度, 且有超高强度、化学稳定性和超高热电导性。<sup>10-12</sup>完整石墨烯对于气体分子具有不可渗透性,<sup>13</sup>当通过钻取部分原子形成纳米孔时, 基于分子的筛选效应的多孔石墨烯能实现混合气体的高效分离。<sup>14-17</sup>

目前, 人们采用理论计算、实验手段、数值模拟等方法对多孔石墨烯气体分离膜进行了初步研究。Jiang 等<sup>14</sup>通过第一性原理计算得到全N修饰和全H修饰纳米孔 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 选择性可达 $10^8$ 和 $10^{23}$ , 远超出传统聚合物分离膜; Koenig 等<sup>18</sup>通过实验测得 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 等一系列气体分子的渗透率, 表明纳米孔具有选择透过性。因为纳米尺度下, 实验工作很难开展, 而随着计算机技术的迅猛发展, 基于牛顿经典运动理论的分子动力学(MD)模拟方法因其能够迅速得到原子运动的轨迹和微观细节而得到广泛应用, Liu 等<sup>19</sup>通过MD模拟发现 $\text{CO}_2$ 渗透率达 $10^5$  GPU ( $1 \text{ GPU} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 的选择性超过300; Shan 等<sup>20</sup>用MD模拟了 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 在表面羟基化及不同纳米孔功能化修饰的多孔石墨烯中的分离过程, 发现全N修饰的pore-16具有更高的 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 选择性。Schrier<sup>2</sup>针对PG-ES1的纳米孔结构模拟得到了 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 的渗透通量, 发现

$\text{CO}_2/\text{N}_2$ 分离选择性达到60, 而 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 分离选择性达到500; 孙成珍等<sup>21</sup>通过MD模拟探究了不同气体分子( $\text{He}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{CH}_4$ )在多孔石墨烯分离膜中的渗透机理, 指出分子渗透不仅与其动力学参数相关, 还与分子在石墨烯表面的吸附有关。总之, 研究表明多孔石墨烯分离膜具有超高的渗透率和选择性, 有望实现混合气体的高效分离。

由于受到外界温度环境、溶液环境以及操作水平等因素的影响, 石墨烯及其纳米孔在制备过程中易引入一些基团或功能化结构, 因此本文考虑了3个不同的功能化纳米孔结构, 采用MD方法模拟研究 $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 混合气体在多孔石墨烯分离膜中的分离过程, 分析不同功能化修饰对混合气体分离的影响规律, 探究其实际应用价值。

## 2 MD模型

### 2.1 模拟区域

如图1所示, 本文模拟区域大小为 $4.0 \text{ nm} \times 4.0 \text{ nm} \times 12.4 \text{ nm}$ , 多孔石墨烯布置在模拟区域中间 $z=0$ 。模拟过程中, 石墨烯边角上的一个碳原子固定不动, 以防止石墨烯在气体分子的撞击下发生错位。初始时刻, 100个 $\text{CH}_4$ 和100个 $\text{CO}_2$ 气体分子在石墨烯上方混合交错布置,  $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 气体初始分压相等, 同为4.09 MPa。平行于石墨烯平面的x、y方向采用周期性边界条件; 垂直于石墨烯平面的z方向采用反射壁面边界条件以保证石墨烯两侧的气体分子不会通过上或下壁面溢出。

整个MD模拟过程是通过LAMMPS软件<sup>22</sup>实现的, 模拟总步数为 $2 \times 10^7$ , 时间步长为0.134 fs, 每25000步输出一次原子坐标信息, 模拟之前进行能量最小化以得到稳定的初始模拟结构, 采用Velocity

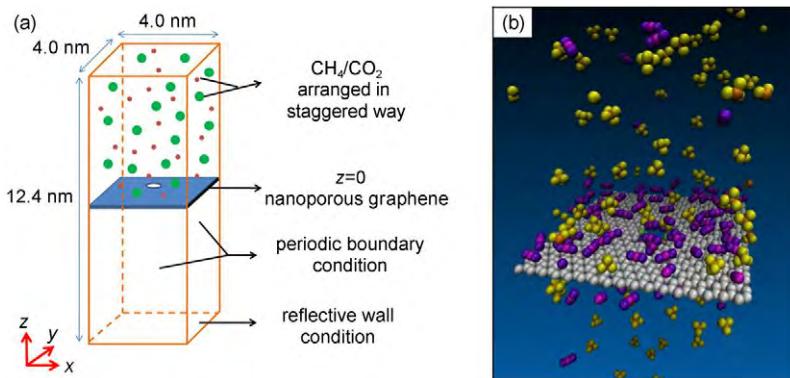


图1 模拟模型示意图(a)及其原子视图(b)

Fig.1 Schematic diagram of simulation model (a) and its atomic view (b)

Verlet积分算法得到分子的运动轨迹。模拟系统使用NVT系综，采用Nose-Hoover热浴法维持系统温度为300 K。

## 2.2 势能模型

本模拟中，考虑到C=O键极性较强，偶极矩对系统的影响不能忽略，因此石墨烯和甲烷的C和H原子之间势能用LAMMPS自带的AIREBO势能模型，<sup>23</sup>其它原子之间势能采用带极性项的Lennard-Jones(L-J)势能模型，交叉原子之间的势能参数则通过Lorentz-Berthelot混合法则得到，<sup>24</sup>其L-J势能参数见表1。气体分子中每个原子均赋予一定电荷值进行库仑力的计算：CH<sub>4</sub>分子中C原子电荷为-0.24e，H原子电荷为0.06e；<sup>25</sup>CO<sub>2</sub>采用EPM2模型参数，C原子电荷为0.6512e，O原子电荷为-0.3256e。<sup>26</sup>

值得注意的是，CO<sub>2</sub>分子中C=O的键能( $E_r$ )采用Harmonic模型进行构造，如式(1)所示：

$$E_r = K_r(r - r_0)^2 \quad (1)$$

式中： $K_r$ 为键能参数， $r$ 为键长， $r_0$ 为平衡键长。对于C=O键， $r_0=0.1149$  nm， $K_r=628.3$  eV·nm<sup>-2</sup>。

同时，同一分子中两个C=O键之间存在键角，本模拟采用Harmonic模型构造键角O=C=O，如式(2)所示：

$$E_\theta = K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2)$$

式中： $K_\theta$ 为角变形能参数， $\theta_0$ 为平衡键角。对于O=C=O键角， $\theta_0=180^\circ$ ， $K_\theta=6.416$  eV·rad<sup>-2</sup>。<sup>26</sup>

## 2.3 纳米孔结构

本模拟基于12个石墨烯环的纳米孔(P-0)，<sup>24,27</sup>考虑到纳米孔在实际制备过程中易受外界溶液环境、温度水平、操作者主观因素等影响引入相应功能

表1 Lennard-Jones(L-J)势能参数

Table 1 Lennard-Jones(L-J) potential parameters

|                                | $\varepsilon/\text{eV}$ | $\sigma/\text{nm}$ |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------|
| C <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> | $2.424 \times 10^{-3}$  | 0.2757             |
| C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> | $2.826 \times 10^{-3}$  | 0.3154             |
| C <sup>1</sup> -O <sup>1</sup> | $4.101 \times 10^{-3}$  | 0.2895             |
| C <sup>1</sup> -N <sup>2</sup> | $4.231 \times 10^{-3}$  | 0.3004             |
| O <sup>1</sup> -N <sup>2</sup> | $4.656 \times 10^{-3}$  | 0.3165             |
| O <sup>1</sup> -O <sup>1</sup> | $6.938 \times 10^{-3}$  | 0.3033             |
| C <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> | $1.776 \times 10^{-3}$  | 0.2629             |
| O <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> | $4.781 \times 10^{-3}$  | 0.3292             |
| C <sup>2</sup> -N <sup>2</sup> | $2.746 \times 10^{-3}$  | 0.3349             |
| C <sup>2</sup> -H <sup>2</sup> | $1.902 \times 10^{-3}$  | 0.3025             |
| N <sup>2</sup> -H <sup>2</sup> | $3.100 \times 10^{-3}$  | 0.2835             |

<sup>1</sup>CO<sub>2</sub> molecule, <sup>2</sup>nanoporous graphene;  $\varepsilon$  is the depth of the potential well,  $\sigma$  is the finite distance at which the inter-particle potential is zero.

化结构(如电子束轰击<sup>28</sup>导致纳米孔碳原子被氨基化或氢化、化学组装合成<sup>29</sup>时引入有机物—CH<sub>3</sub>基团)，因此对其进行3种不同的功能化修饰，形成的纳米孔分别被命名为P-1、P-2和P-3，如图2所示。图2(a)所示的纳米孔P-1边缘C原子采用N原子替换和H原子引入进行功能化修饰(N/H修饰)；图2(b)所示的纳米孔P-2边缘C原子全部采用H原子引入进行功能化修饰(全H修饰)；图2(c)所示的纳米孔P-3边缘C原子采用N原子替换和在某一碳原子处引入甲基进行功能化修饰(N—CH<sub>3</sub>修饰)。

在本模拟中，由于考虑了库仑力的作用，需要得到多孔石墨烯中每个原子的电荷分布。远离纳米孔的石墨烯碳原子电荷较小，本模拟只考虑了纳米孔边缘原子的电荷分布：采用Materials Studio<sup>30</sup>中DMol<sup>3</sup>量子力学程序模块对纳米孔边缘原子的电荷进行计算，得到3种功能化纳米孔的Hirshfeld电荷分布，如图3所示，N原子带负电荷，H原子带正电荷。

## 3 结果与讨论

### 3.1 分子吸附

根据分子在不同时刻的位置可得到气体分子在模拟区域内沿z方向的分布状况，如图4所示。发现CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>气体分子在石墨烯表面的浓度高于远离石墨烯的区域，即气体分子在石墨烯表面存在明显吸附现象，该吸附区域被称为吸附层。这是因为在吸附层内，石墨烯中碳原子、功能化修饰原子和气体分子之间强烈的范德华力和库仑力导致气体分子在石墨烯表面的运动明显减弱，从而使得分子吸附在石墨烯表面；在吸附层外，该作用力较弱，分子运动能力较强，分布均匀。同一纳米孔下，CO<sub>2</sub>分子在石墨烯表面的浓度高于CH<sub>4</sub>分子，其吸附性较强，因为CO<sub>2</sub>分子与石墨烯的作用更强。

同时可以看出，2种气体分子在z>0区域的浓度高于z<0区域的浓度。这是因为在模拟初始时刻，气体分子全部在z>0区域内并未穿过纳米孔，随着模拟的进行，气体分子逐渐穿过纳米孔到达z<0区域。

进一步得到3种纳米孔下气体分子在吸附层内(-0.6 nm<z<0.6 nm)的平均吸附分子数N，如图5(a)所示。可以发现CO<sub>2</sub>平均吸附分子数约为CH<sub>4</sub>的三倍，进一步说明其吸附性强于CH<sub>4</sub>。同时，当纳米孔功能化修饰有N原子时(P-1和P-3)，其表面平均吸附分子数高出全H修饰纳米孔(P-2)约30%，这是因

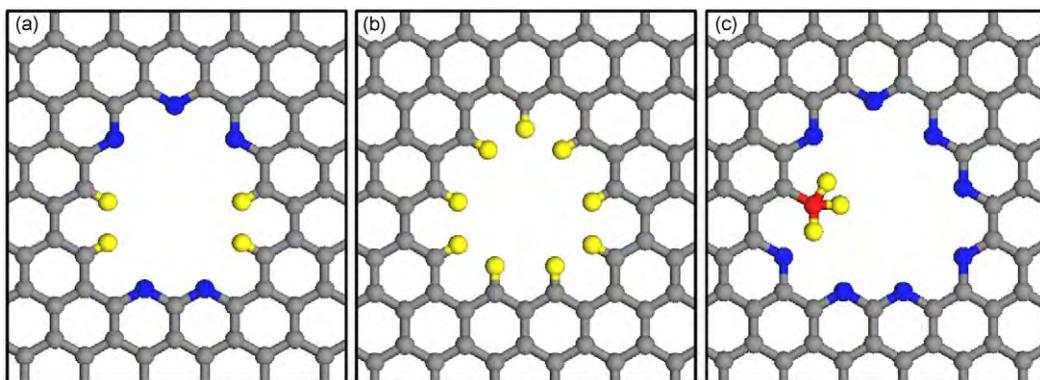


图2 多孔石墨烯分离膜中的纳米孔结构

Fig.2 Structure of nanopore in nanoporous graphene separation membrane

(a) nanopore P-1; (b) nanopore P-2; (c) nanopore P-3. blue: N; yellow: H; red: C of methyl

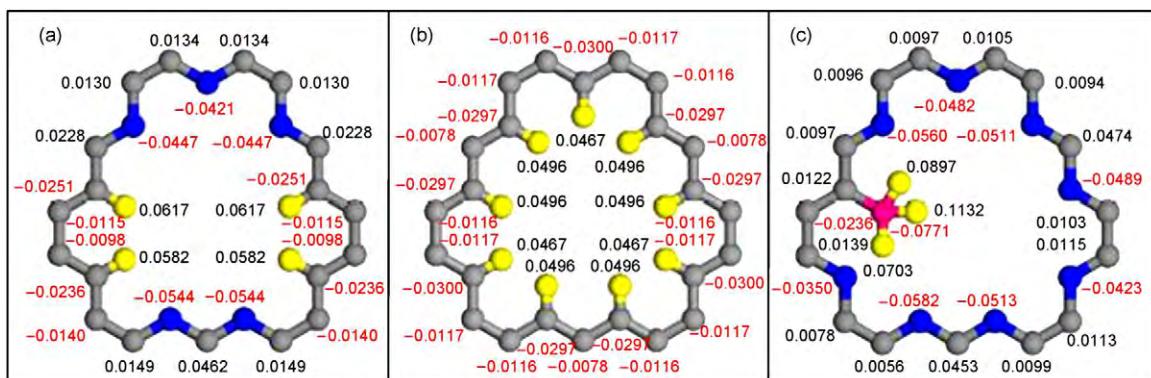


图3 不同功能化纳米孔的电荷分布(单位: e)

Fig.3 Charge distribution (unit in e) of nanopores with different functional modifications

(a) nanopore P-1; (b) nanopore P-2; (c) nanopore P-3

为与H原子相比, N原子与气体分子间的范德华力和库仑力作用都更强, 从而导致其平均吸附分子数较多. 图5(b-d)展示的是3种纳米孔下吸附分子数 $N_{\text{al}}$ 随模拟时间的变化曲线, 气体分子的吸附分子数随着时间在一定范围内波动且略有上升, 这是气体

分子穿过纳米孔后在石墨烯另一侧表面吸附所致. 值得注意的是, 平均吸附分子数 $N$ 是吸附分子数 $N_{\text{al}}$ 在整个模拟时间的平均值.

### 3.2 渗透性

图6所示为3个功能化修饰纳米孔中气体分子从 $z>0$ 区域透过纳米孔到达 $z<0$ 区域的穿透数随时间的变化曲线. 可以看出, 同一纳米孔下 $\text{CO}_2$ 分子的穿透数要明显大于 $\text{CH}_4$ 分子, 这与 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 分子的相对大小有关.  $\text{CO}_2$ 分子的动能直径( $0.33 \text{ nm}$ )小于 $\text{CH}_4$ 分子( $0.38 \text{ nm}$ ), 因此 $\text{CO}_2$ 分子较易穿过.

对于 $\text{CH}_4$ 分子, 纳米孔P-1的穿透分子数最大, 纳米孔P-2穿透分子数最小(模拟时间段内无分子穿透现象发生). 这与纳米孔的尺寸限制效应直接相关, 纳米孔P-2的全H修饰对纳米孔P-0的有效渗透面积减小得最明显, 纳米孔P-3次之, 纳米孔P-1最少. 对于 $\text{CO}_2$ 分子, 纳米孔P-1和P-3的分子穿透数远大于纳米孔P-2, 这是因为纳米孔P-2尺寸最小. P-2纳米孔 $\text{CO}_2$ 分子的较小穿透数还跟分子在石墨

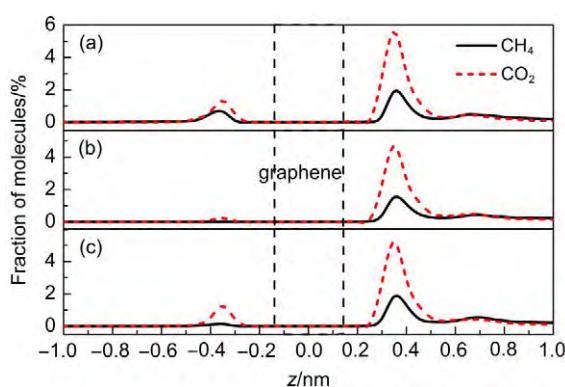


图4 气体分子在石墨烯表面的吸附分布

Fig.4 Adsorption distribution of gas molecules on the surface of graphene

(a) nanopore P-1; (b) nanopore P-2; (c) nanopore P-3

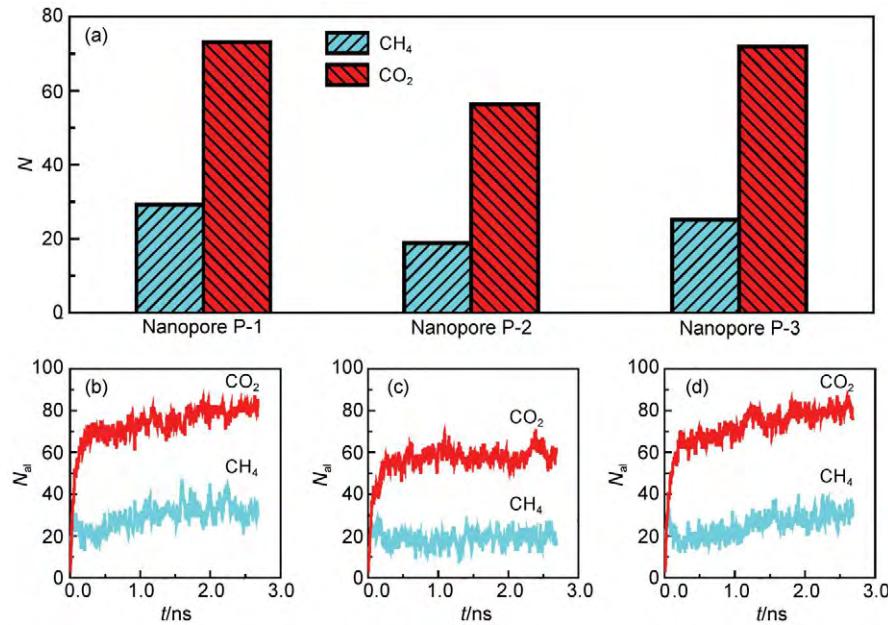


图5 石墨烯表面吸附的气体分子数

Fig.5 Number of gas molecules adsorbed on the surface of graphene

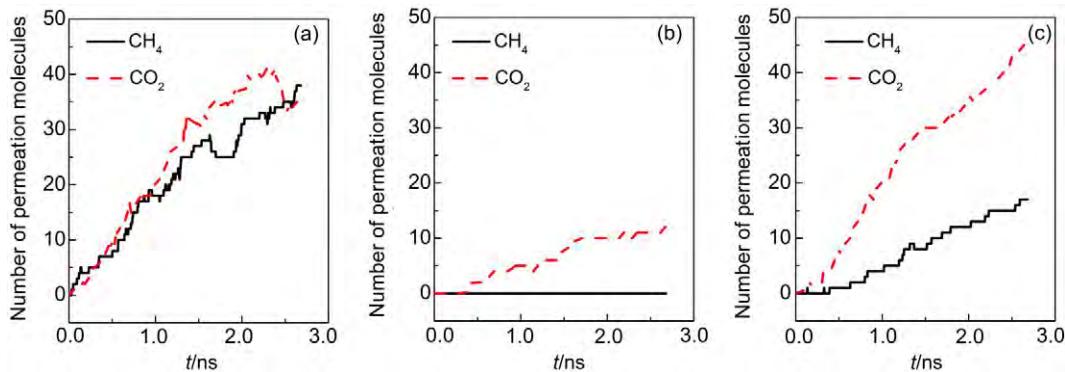
(a)  $N$ : average adsorbed molecular number; (b-d) adsorbed molecular number  $N_{al}$  vs time for nanopores P-1, P-2, P-3

图6 穿透分子数随时间变化

Fig.6 Number of permeation molecules versus time

(a) nanopore P-1; (b) nanopore P-2; (c) nanopore P-3

烯表面的较弱吸附有关。<sup>24</sup>值得注意的是, 纳米孔P-1和P-3的CO<sub>2</sub>分子穿透数相差不大, 这与CO<sub>2</sub>分子的直线型结构有关, CO<sub>2</sub>分子可以避开甲基穿过纳米孔P-3。但是, 正四面体构型的CH<sub>4</sub>分子很难避开甲基, 因此P-3纳米孔下CH<sub>4</sub>分子穿透数小于P-1纳米孔。

本文以纳米孔P-1中CH<sub>4</sub>分子为例统计渗透率。通过计算气体分子在纳米孔中的穿透分子数来计算气体的渗透率, 根据渗透通量 $J$ (mol·s<sup>-1</sup>)和渗透率 $S$ (mol·s<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>·Pa<sup>-1</sup>)的定义可推导出如下关系式:

$$J = \frac{dN_p}{dt} \frac{1}{N_A} = S \Delta P A_s \quad (3)$$

式中:  $A_s$ 为石墨烯表面面积(m<sup>2</sup>);  $N_A$ 为阿伏伽德罗常

数(mol<sup>-1</sup>);  $\Delta P$ 为石墨烯两侧的压差(Pa);  $N_p$ 为穿透分子数(个);  $\tau$ 为渗透时间(无量纲)。

本模拟中  $A_s = 1.6 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ ,

$$\Delta P = \frac{100 - N_{al} - 2N_p}{100} \times 40.91 \times 10^5 \quad (4)$$

进一步推导可得:

$$\frac{dN_p}{dt} = 7.88 \times 10^{11} S (50 - \frac{N_{al}}{2} - N_p) \quad (5)$$

通过对上式进行积分, 得到

$$N_p = (50 - \frac{N_{al}}{2}) \times (1 - e^{-7.88 \times 10^{11} S \tau}) \quad (6)$$

根据式(6), 对气体分子穿透数随时间变化曲线进行拟合, 图7所示的是P-1纳米孔CH<sub>4</sub>分子穿透数的拟合曲线。根据拟合曲线得到拟合参数 $B=7.88 \times$

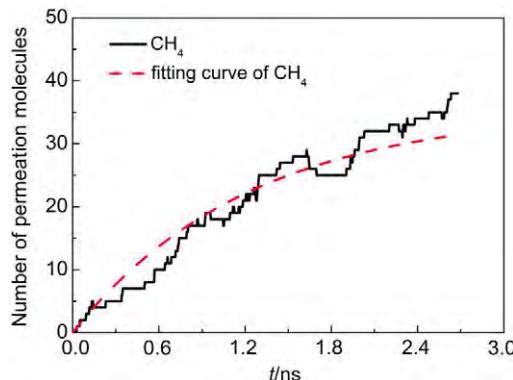


图7 P-1纳米孔CH<sub>4</sub>分子穿透数随时间变化  
Fig.7 Permeation molecules of CH<sub>4</sub> versus time in nanopore P-1

$10^{11}S=6.49\times10^8$ , 从而可得CH<sub>4</sub>分子的渗透率 $S=8.24\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ , 即 $2.46\times10^6\text{ GPU}$ , 该值与文献<sup>2,19,24</sup>模拟得到的数量级基本相当, 比传统的典型聚合物分离膜( $\sim 100\text{ GPU}$ )高出4个数量级。

类似地, 可得到3种功能化纳米孔的CO<sub>2</sub>气体分子渗透率( $\sim 10^6\text{ GPU}$ )比传统的典型聚合物分离膜渗透率( $\sim 100\text{ GPU}$ )高出4个数量级, 表明多孔石墨烯分离膜具有极高的气体渗透率, 能够提高混合气体分离效果。

### 3.3 选择性

本文选用参数 $F$ 来表征多孔石墨烯分离膜的选择性, CO<sub>2</sub>分子相对于CH<sub>4</sub>分子的选择性为:

$$F_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CO}_2}/y_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4}/y_{\text{CH}_4}} \quad (7)$$

式中:  $x_{\text{CO}_2}$ 为CO<sub>2</sub>分子在 $z<0$ 区域的摩尔分数,  $y_{\text{CO}_2}$ 为CO<sub>2</sub>分子在 $z>0$ 区域的摩尔分数,  $x_{\text{CH}_4}$ 为CH<sub>4</sub>分子在 $z<0$ 区域的摩尔分数,  $y_{\text{CH}_4}$ 为CH<sub>4</sub>分子在 $z>0$ 区域的摩尔分数。

对于纳米孔P-2, 在整个模拟时间内CH<sub>4</sub>分子没

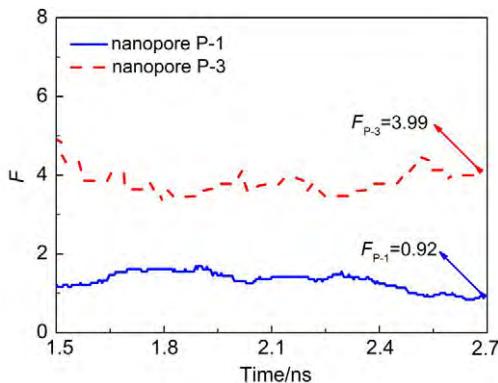


图8 P-1和P-3纳米孔选择性  
Fig.8 Selectivities of nanopores P-1 and P-3

有发生穿透现象, CO<sub>2</sub>分子平稳穿过纳米孔, 如图6(b)所示, 表明该孔具有极高的选择性。对于纳米孔P-1和P-3, 随着模拟的进行, 石墨烯两侧压力差逐渐减小, 选择性 $S$ 随着模拟的进行趋于稳定, 在一定数值附近波动, 如图8所示。可以看出, 甲基修饰的纳米孔P-3选择性较高, 在模拟结束时刻CO<sub>2</sub>相对于CH<sub>4</sub>的选择性分别为 $F_{\text{P-1}}=0.92$ ,  $F_{\text{P-3}}=3.99$ 。

## 4 结 论

采用MD方法模拟研究CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>混合气体在多孔石墨烯分离膜中的分离过程, 分析不同纳米孔功能化修饰对分离过程的影响规律, 主要结论如下: 气体分子会在石墨烯表面形成吸附层, CO<sub>2</sub>分子在石墨烯表面的浓度高于CH<sub>4</sub>分子, N原子修饰的纳米孔对CO<sub>2</sub>分子的吸附性更强。同一纳米孔下, CO<sub>2</sub>的穿透分子数大于CH<sub>4</sub>, 这与两者的结构特性及大小直接相关。对于CH<sub>4</sub>分子, 纳米孔P-1的穿透分子数最大, 纳米孔P-2在模拟时间段内无分子穿透现象发生; 对于CO<sub>2</sub>分子, 纳米孔P-1和P-3的CO<sub>2</sub>分子穿透数相差不大, 因为直线型结构的CO<sub>2</sub>分子可以避开甲基穿过P-3纳米孔。三种功能化纳米孔CO<sub>2</sub>气体分子的渗透率约为 $10^6\text{ GPU}$ , 高出传统的典型聚合物分离膜4个数量级。三种纳米孔的选择性顺序为P-2>P-3>P-1, 纳米孔P-2因无CH<sub>4</sub>分子穿过而表现出极高的选择性。

总之, 模拟结果表明, 通过对纳米孔进行合适的功能化修饰能够大大改变多孔石墨烯分离膜的渗透性和选择性, 为多孔石墨烯分离膜在天然气处理、CO<sub>2</sub>捕获等气体分离工程中的应用提供了重要的指导方向。

## References

- (1) Baker, R. W.; Lokhandwala, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2109. doi: 10.1021/ie071083w
- (2) Schrier, J. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2012**, *4*, 3745. doi: 10.1021/am300867d
- (3) Hägg, M. B.; Lindbråthen, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7668. doi: 10.1021/ie050174v
- (4) Liu, H.; Cooper, V. R.; Dai, S.; Jiang, D. E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3343. doi: 10.1021/jz301576s
- (5) Baker, R. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1393. doi: 10.1021/ie0108088
- (6) Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4638. doi: 10.1021/ie8019032
- (7) Yue, Y. H.; Tang, Y.; Gao, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **1995**, *11*,

912. [乐英红, 唐 颀, 高 滋. 物理化学学报, **1995**, *11*, 912.] doi: 10.3866/PKU.WHXB19951011
- (8) Li, H. L.; Jia, Y. X.; Hu, Y. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 573. [李海兰, 贾玉香, 胡仰栋. 物理化学学报, **2012**, *28*, 573.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112191
- (9) Hu, Y. J.; Jin, J.; Zhang, H.; Wu, P.; Cai, C. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2073. [胡耀娟, 金 娟, 张 卉, 吴 薄, 蔡称心. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2073.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100812
- (10) Geim, A. K. *Science* **2009**, *324*, 1530. doi: 10.1126/science.1158877
- (11) Liu, Y.; Chen, X. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 034303. doi: 10.1063/1.4862312
- (12) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906. doi: 10.1002/adma.201001068
- (13) Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. *Nano. Lett.* **2008**, *8*, 2458. doi: 10.1021/nl801457b
- (14) Jiang, D. E.; Cooper, V. R.; Dai, S. *Nano. Lett.* **2009**, *9*, 4019. doi: 10.1021/nl9021946
- (15) Lei, G.; Liu, C.; Xie, H.; Song, F. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *599*, 127. doi: 10.1016/j.cplett.2014.03.040
- (16) Wu, T.; Xue, Q.; Ling, C.; Shan, M.; Liu, Z.; Tao, Y.; Li, X. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7369. doi: 10.1021/jp4096776
- (17) Hauser, A. W.; Schwerdtfeger, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13292. doi: 10.1039/c2cp41889d
- (18) Koenig, S. P.; Wang, L.; Pellegrino, J.; Bunch, J. S. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 728. doi: 10.1038/nnano.2012.162
- (19) Liu, H.; Dai, S.; Jiang, D. E. *Nanoscale* **2013**, *5*, 9984. doi: 10.1039/c3nr02852f
- (20) Shan, M.; Xue, Q.; Jing, N.; Ling, C.; Zhang, T.; Yan, Z.; Zheng, J. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5477. doi: 10.1039/c2nr31402a
- (21) Sun, C. Z.; Zhang, F.; Liu, H.; Bai, B. F. *CIESC J.* **2014**, *65*, 3026. [孙成珍, 张 锋, 柳 海, 白博峰. 化工学报, **2014**, *65*, 3026.]
- (22) Plimpton, S.; Crozier, P.; Thompson, A. *LAMMPS-Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*; Sandia National Laboratories: Albuquerque, NM. 2007.
- (23) Stuart, S. J.; Tutein, A. B.; Harrison, J. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6472. doi: 10.1063/1.481208
- (24) Sun, C.; Boutilier, M. S.; Au, H.; Poesio, P.; Bai, B.; Karnik, R.; Hadjiconstantinou, N. G. *Langmuir* **2014**, *30*, 675. doi: 10.1021/la403969g
- (25) Stassen, H. *J. Mol. Struct: Theochem* **1999**, *464*, 107. doi: 10.1016/S0166-1280(98)00540-5
- (26) Harris, J. G.; Yung, K. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12021. doi: 10.1021/j100031a034
- (27) Du, H.; Li, J.; Zhang, J.; Su, G.; Li, X.; Zhao, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23261. doi: 10.1021/jp206258u
- (28) Fischbein, M. D.; Drndić, M. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 113107. doi: 10.1063/1.2980518
- (29) Kuhn, P.; Forget, A.; Su, D.; Thomas, A.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333. doi: 10.1021/ja803708s
- (30) Module, F. *Material Studio 6.0*; Accelrys Inc.: San Diego, CA, 2011.