

## 柱状石墨烯膜反渗透滤盐特性及机理

张泽程 刘珍 王孟妮 张福建 张忠强

## Reverse osmotic characteristics and mechanism of pillared graphene membranes for water desalination

Zhang Ze-Cheng Liu Zhen Wang Meng-Ni Zhang Fu-Jian Zhang Zhong-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 098201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201764

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201764>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 氢化多孔石墨烯反渗透特性及机理分析

Reverse osmotic characteristics and mechanism of hydrogenated porous graphene

物理学报. 2020, 69(9): 098201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191761>

#### 石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

#### 基于分子动力学模拟的铜晶面石墨烯沉积生长机理

Deposition and growth mechanism of graphene on copper crystal surface based on molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(22): 226102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200781>

#### 界面接枝羟基对碳纳米管运动和摩擦行为影响的分子动力学模拟

Influence of hydroxyls at interfaces on motion and friction of carbon nanotube by molecular dynamics simulation

物理学报. 2017, 66(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.046101>

#### 基于分子动力学的石墨烯纳米带空位缺陷的导热特性

Based on the molecular dynamics characteristic research of heat conduction of graphyne nanoribbons with vacancy defects

物理学报. 2017, 66(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.136801>

#### 聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of polyimide/functional graphene composites

物理学报. 2017, 66(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.227101>

## 柱状石墨烯膜反渗透滤盐特性及机理\*

张泽程<sup>1)</sup> 刘珍<sup>2)</sup> 王孟妮<sup>1)</sup> 张福建<sup>1)</sup> 张忠强<sup>1)3)†</sup>

1) (江苏大学智能柔性机械电子研究院, 镇江 212013)

2) (江苏科技大学船舶与海洋工程学院, 镇江 212003)

3) (常州大学, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164)

(2020年10月23日收到; 2020年12月3日收到修改稿)

柱状石墨烯在能源气体的存储运输和气体净化分离等方面备受关注, 但其在海水淡化方面受到了大面积制备的限制, 其反渗透特性和机理尚未明晰. 本文运用分子动力学方法研究了不同压强、温度和膜的剪切运动对柱状石墨烯膜反渗透滤盐特性的影响规律. 结果表明: 压强较大时, 水通量随着压强的增加而线性增加; 温度的升高能提升水分子渗透率, 但对离子截留率的影响不大; 反渗透膜的剪切运动虽然会阻碍水分子的渗透, 但相应地可以提高离子截留率. 对氢键和离子水合结构的分析表明, 反渗透膜的剪切运动可以提高氢键和离子水合壳的稳定性, 但温度的升高会产生相反的效果. 本文结果有助于深入理解柱状石墨烯膜在不同条件下的脱盐性能, 进一步验证了柱状石墨烯膜在海水淡化领域的巨大应用潜力.

**关键词:** 柱状石墨烯, 反渗透, 分子动力学, 氢键, 水合离子

**PACS:** 82.39.Wj, 02.70.Ns, 61.48.De, 66.10.Ed

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201764

## 1 引言

淡水资源短缺是世界面临的主要挑战之一, 海水占到全球水资源总量的 97.5%, 海水淡化被认为是解决这一问题的有效途径. 反渗透 (reverse osmosis, RO) 具有能耗低和效率高等优点, 在各种海水淡化方法中具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 目前大多数的商业反渗透膜都必须在渗透性和选择性之间进行权衡, 并且存在易污染、消毒困难等问题<sup>[2,3]</sup>. 为了提高反渗透膜的综合性能, 许多纳米新材料被用于反渗透膜的设计与研究中. 其中, 石墨烯基碳材料因其高通量和良好的离子排斥性被认为是下一代膜的理想材料.

石墨烯是一种由  $sp^2$  杂化碳原子组成的蜂窝状单层碳材料, 原子尺度厚度为 0.34 nm. 它具有

强度高、无毒、表面光滑和抗污染等特性. 2008 年, Sint 等<sup>[4]</sup> 通过模拟表明, 石墨烯孔可以选择性地渗透某些离子, 并且纳米孔边缘的化学官能团是影响离子选择性和通过率的关键因素. 之后, 许多研究结果显示, 纳米多孔石墨烯膜在阻挡盐离子通过纳米孔的同时, 淡水渗透比常规反渗透膜高几个数量级<sup>[5-9]</sup>. 由于水分子无法通过完美的石墨烯膜, 所以必须在膜的制造过程中引入纳米孔, 如何有效地制造尺寸和分布可控的孔隙依然是一个挑战, 这严重阻碍了石墨烯膜用于脱盐的实际应用和发展. 此外, 在单层石墨烯上制孔会产生不饱和碳原子, 一般会在孔边缘处添加化学官能团钝化<sup>[10-12]</sup>. 实验结果表明, 功能化的纳米孔可能会导致离子与终止基团结合, 造成纳米孔堵塞等问题, 从而使水通量远远低于预测值<sup>[13]</sup>. 近年来, 柱状石墨烯的出现为这些问题的解决提供了新思路.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11872192) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangzq@ujs.edu.cn

柱状石墨烯是由石墨烯层与垂直方向的单壁碳纳米管以共价键连接的方式所构成,在一定程度上继承了它们优异的化学、热学和力学等性能<sup>[14-16]</sup>,同时可将它们优异的性能扩展到三维空间<sup>[17]</sup>.如柱状石墨烯具有良好的弹性,相当大的压缩和拉伸应变极限<sup>[18]</sup>,并且与石墨烯和碳纳米管仅在平面方向上增强聚合物纳米复合材料的力学性能相比,柱状石墨烯能在三维方向上增强其力学性能<sup>[19]</sup>.此外,柱状石墨烯在能源气体的存储与运输<sup>[20,21]</sup>、气体净化和分离方面也展现出了广阔的应用前景<sup>[22,23]</sup>.

考虑到柱状石墨烯较高的机械强度、较好的弹性、良好的填充性能和粒子筛选特性,理论上,含有碳纳米管通道的柱状石墨烯也可以作为反渗透海水淡化膜.与石墨烯相比,柱状石墨烯具有天然的孔隙结构,而且不存在不饱和碳原子,这些特性可以弥补石墨烯膜的缺陷.有研究已经证实,特定大小孔径的碳纳米管可以有效地截留盐离子,而光滑的内壁可以使得分子快速通过<sup>[24,25]</sup>.此外,与碳纳米管相似,水分子也可以快速通过柱状石墨烯,且柱状石墨烯由化学键连接的端口更有利于水分子进入纳米通道<sup>[26]</sup>.然而,目前关于柱状石墨烯膜用于脱盐过程的研究还很少,相关反渗透特性和机理尚不清楚.因此,本文建立了两种不同孔径的柱状石墨烯膜,通过分子动力学模拟研究了不同压强、温度和膜的剪切速度对其反渗透性能的影响,

并对相关机理进行研究.研究的结果可以促进柱状石墨烯在海水淡化领域的潜在应用和发展,并为海水淡化膜的设计提供理论指导.

## 2 模型和方法

用经典分子动力学方法对盐水通过柱状石墨烯膜的反渗透过程进行了模拟,如图1(a)所示,模拟系统由盐水、纯水、柱状石墨烯反渗透膜及两块石墨烯挡板组成.反渗透膜左侧为溶液进给区(feed region),放置浓度为76.2 g/L的盐水;右侧为汲取区(draw region),放置纯水.系统最终包含4330个水分子和180个盐离子(90对Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>).模拟体系总尺寸为4.427 nm × 4.686 nm × 19.000 nm.  $x$ 和 $y$ 方向为周期性边界, $z$ 向为固定边界.柱状石墨烯长度为1.1 nm,靠近进给区的平面与 $z = 0$ 平面重合.为了得到稳定的柱状石墨烯结构,将直径为0.8和1.2 nm的扶手椅型碳纳米管与多孔石墨烯连接形成复合结构后,将石墨烯边缘固定,然后在NVT系综下弛豫0.5 ns.模拟开始时,进给区与汲取区用反射墙隔开,对左侧挡板施加驱动力以提供所需的压强,右侧挡板施加压力使汲取区压强维持在0.1 MPa.弛豫0.5 ns,使其体系相对稳定后撤离反射墙进行反渗透,反渗透过程持续4.2 ns.在研究剪切运动对反渗透特性的影响时,模拟过程中反渗透膜沿着切向( $x$ 方向)以一

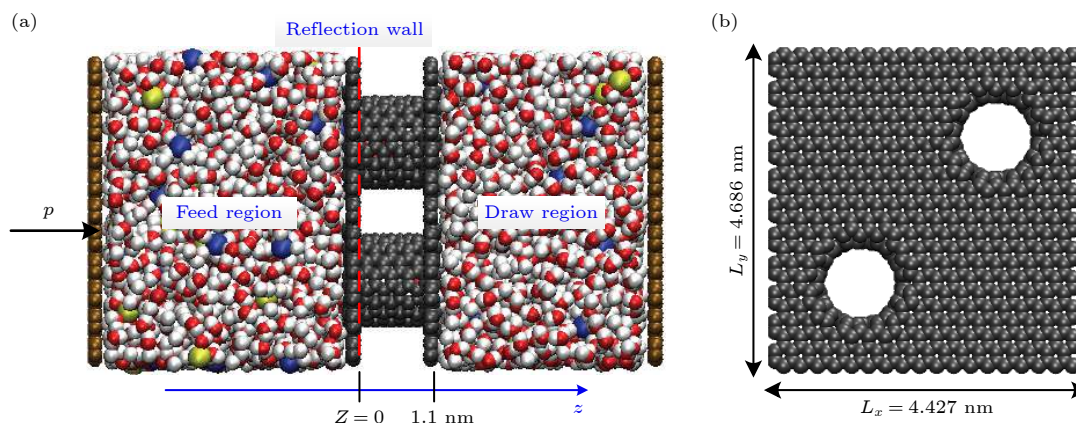


图1 (a) 压力驱动作用下以柱状石墨烯为反渗透膜的反渗透分子动力学模型图(其中灰色球为反渗透膜中的碳原子,中间的红色、白色、蓝色、黄色球分别代表盐水中的氧原子、氢原子、钠离子、氯离子,左边棕色球是用来提供驱动压力的单层石墨烯,右侧棕色球是单层石墨烯挡板);(b) 两个1.2 nm孔径的RO膜

Fig. 1. (a) Molecular dynamics model for pressure-driven reverse osmosis by a pillared graphene. The dark gray particles are carbon atoms of grapheme. The red, white, blue, and yellow spheres represent the oxygen atoms, hydrogen atoms, sodium ions, and chloride ions in the brine, respectively. The monolayer graphene at the left side is used to provide driving pressure, while the one at the right side is rigid boundary to confine the solvent. (b) RO membrane with two pores (diameter of 1.2 nm).

个恒定的速度运动. 为了减少系统偶然性, 在保持孔隙率大约为 10% 的情况下, 分别搭建了两种不同孔径的 RO 膜: 1) 四个 0.8 nm 孔径的 RO 膜; 2) 两个 1.2 nm 孔径的 RO 膜.

本文都是基于 Lammmps 软件进行的模拟计算, 时间步长为 2 fs, 模拟应用的系综为 NVT<sup>[27]</sup>. 模拟过程中水分子、盐离子和碳原子之间的范德瓦耳斯力采用 Lennard-Jones (LJ) 势函数计算, 静电作用采用 particle-particle particle-mesh (PPPM) 方法计算. 其中, LJ 截断半径取 10 Å, 静电作用截断半径取 12 Å. LJ 相互作用势能参数和每个原子的电荷量如表 1<sup>[28,29]</sup>, 不同原子间的非键相互作用参数采用 Lorentz-Berthelot 混合法计算. AIREBO 势可以准确描述碳氢化合物之间的相互作用, 所以本文柱状石墨烯膜和石墨烯挡板都采用这一势函数来描述<sup>[30]</sup>. 模拟过程中选用 TIP4P-EW 模型对水分子的结构和相互作用进行建模<sup>[31]</sup>, 这可以更好地描述离子水合状态和库仑作用. 文中氢键的判别标准是大多数研究所采用的几何标准<sup>[32,33]</sup>, 即  $R_{O-O} < 3.5 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{HOO} < 30^\circ$ . 对于水合层中氢键统计也是依据此几何定义<sup>[34,35]</sup>.

表 1 LJ 势能参数  
Table 1. LJ potential parameters.

Elements	C (sp <sup>2</sup> )	O <sub>w</sub>	H <sub>w</sub>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
$\epsilon/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.0859	0.16275	0	0.1684	0.0117
$\sigma/\text{\AA}$	3.3997	3.16435	0	2.2589	5.1645
$q/e$	0	-1.0484	0.5242	1	-1

### 3 结果分析讨论

首先研究了压强和温度的变化对柱状石墨烯膜反渗透性能的影响. 压强比正向渗透压大才有可能实现反渗透, 增大压强可以提高水分子渗透量, 但也有可能对半透膜造成损害. 考虑到石墨烯较高的机械强度, 在温度维持在 298 K 时, 研究了柱状石墨烯膜在压强为 100—300 MPa 时的反渗透性能. 温度是影响化学势的重要参数之一, 化学势的变化会影响反渗透膜的水通量. 为了研究温度对渗透体系的影响, 在控制压强为 200 MPa 时, 计算了柱状石墨烯膜在 275, 298, 325 和 350 K 四种不同温度下的反渗透特性. 通过计算汲水区水分子数随时间变化的斜率可以得到水分子在单位时间里的水通量. 如图 2 所示, 增大压强可以有效地增加水

通量, 并且水通量随着压强的增加而线性增加. 在孔隙率相近的情况下, 孔径越大, 水通量越大. 本文所用的压强远高于反渗透实验中施加的压强, 所以计算水分子在单位压强下的渗透率能更加有效地评估渗透膜的性能. 本文水分子渗透率和盐离子截留率的计算如下面公式所示:

$$J_w = \frac{V}{S \cdot P \cdot t}, \quad (1)$$

$$R = 1 - \frac{C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}}, \quad (2)$$

其中水分子渗透率  $J_w$  指的是单位反渗透膜面积上单位时间内在单位压强下水分子的渗透体积,  $V$  是在驱动力为  $P$  的情况下经过时间  $t$  水的渗透体积,  $t$  为盐水区有一半水分子通过渗透膜的时刻,  $S$  是反渗透膜的面积,  $C_{\text{permeate}}$  是渗透液浓度,  $C_{\text{feed}}$  是原盐水溶液浓度.

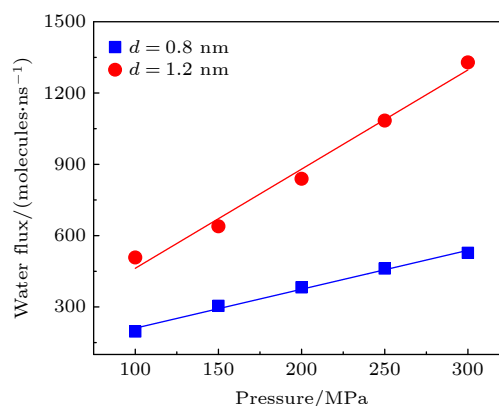


图 2 不同孔径的柱状石墨烯膜水通量与施加压强的关系  
Fig. 2. Relationship between water flux and applied pressure for a pillared graphene membrane with different pore sizes.

柱状石墨烯膜的孔径为 0.8 nm 时, 模拟过程中没有观察到盐离子通过纳米孔. 因此, 图 3 主要描述了孔径为 1.2 nm 时不同压强和温度下的水分子渗透率和盐离子截留率. 从图 3 可以看到, 随着压强的增大, 水分子渗透率在某一特定值附近波动, 而盐离子截留率下降明显. 相反地, 温度的升高可以显著提高水分子渗透率, 但对盐离子截留率影响不大. 这是由于盐离子对压强的变化更为敏感<sup>[5]</sup>, 增大压强时, 离子比水分子更容易通过纳米孔, 故盐离子截留率随着压强的增大而降低. 升高温度可以同步提高水分子和离子的渗透能力, 因此盐离子截留率随温度变化不大.

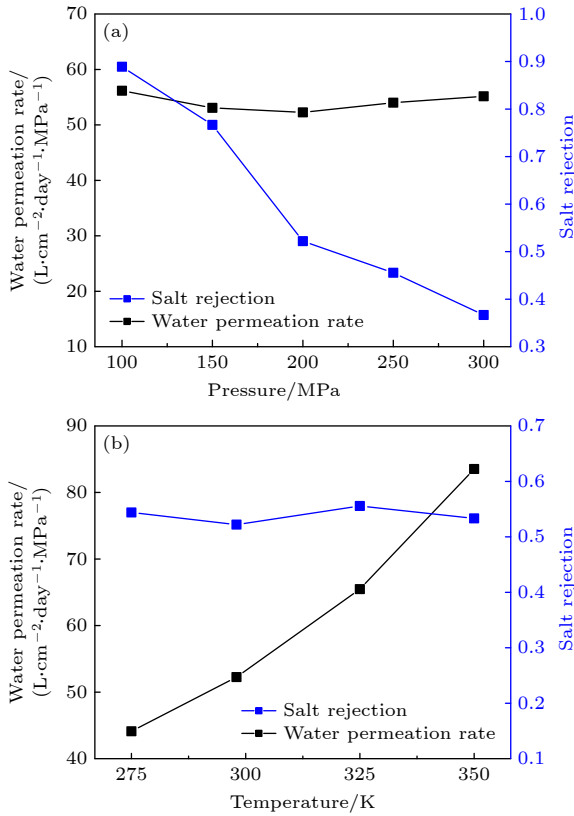


图3 无剪切作用时,孔径为1.2 nm的柱状石墨烯膜在不同压强和温度下的盐离子截留率与水分子渗透率 (a)温度为298 K时,不同压强下的盐离子截留率和水分子渗透率; (b)压强为200 MPa时,不同温度下的盐离子截留率和水分子渗透率

Fig. 3. Without shearing, salt rejection verses water molecules permeability for the pillared graphene with pore diameter of 1.2 nm under different pressure and temperature: (a) Salt rejection and water permeation rate for the RO membrane under different pressure with the temperature of 298 K; (b) salt rejection and water permeation rate for the RO membrane under different temperature with the pressure of 200 MPa.

在反渗透过程中,浓差极化和反渗透膜的污染一直是难以解决的问题<sup>[36]</sup>,这不仅严重降低了反渗透的效果,还会造成反渗透膜报废等危害. Li等<sup>[37,38]</sup>提出了多孔石墨烯膜离心分离机的概念,结合离心分离和多孔石墨烯膜的选择性实现反渗透脱盐,且盐离子相对于旋转离心机的切向运动提供了一种内在的防污能力.此外,Zhang等<sup>[39]</sup>使用旋转的纳米多孔石墨烯膜分离水分子和离子,打破了渗透性和选择性之间的权衡,而不必严格依赖于小而均匀的孔.因此,反渗透膜的剪切运动为渗透性能的改善提供了一个新方向,其相关机理值得进一步研究.据此,在温度为298 K和压强为200 MPa下,对反渗透膜在不同剪切速度下的渗

透特性进行了研究.如图4所示,随着膜的剪切速度从100 m/s增加到400 m/s,单位时间内通过孔的水分子数越来越少,但盐离子截留率逐渐升高.这说明反渗透膜的剪切运动使得离子和水分子的通过都受到一定程度的阻碍,并且剪切速度增大,离子和水分子越难以通过纳米孔.其相关变化机理将在后续部分详细讨论.总的来说,孔径为0.8 nm的柱状石墨烯膜在允许运水分子快速通过的同时能100%截留盐离子.当纳米孔直径增加到1.2 nm,温度为298 K和压强为100 MPa时,无剪切运动柱状石墨烯膜的水分子渗透率达到了56.15 L·cm<sup>-2</sup>·day<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>,盐离子拒绝率仍高达88.9%.这表明特定孔径的柱状石墨烯膜能有效地分离海水中的水分子与盐离子.

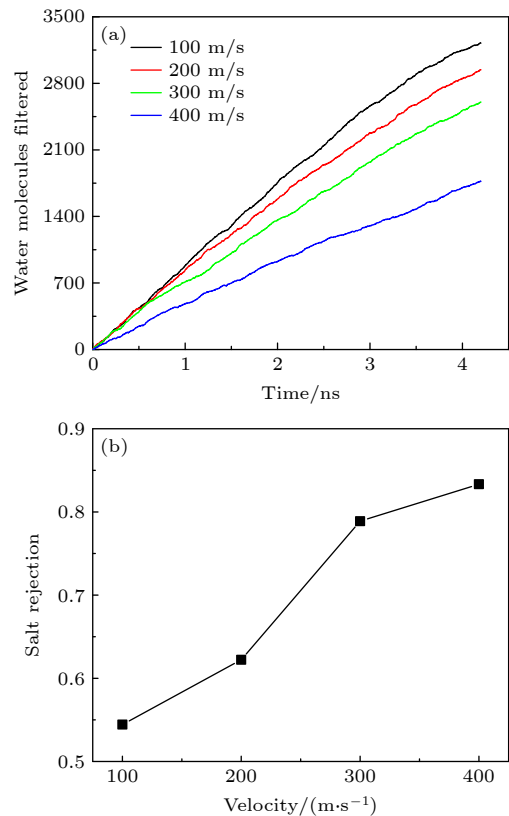


图4 压强为200 MPa和温度为298 K时,不同剪切速度下孔径为1.2 nm的柱状石墨烯膜透反渗透特性 (a)透过柱状石墨烯膜的水分子数随时间的变化; (b)柱状石墨烯膜在不同剪切速度下的盐离子截留率

Fig. 4. With the pressure of 200 MPa and the temperature of 298 K, reverse osmosis properties of the pillared graphene with pore diameter of 1.2 nm under different shearing speed: (a) The number of water molecules passing through the pillared graphene membrane over time; (b) salt rejection of the pillared graphene membrane under different shearing speed.

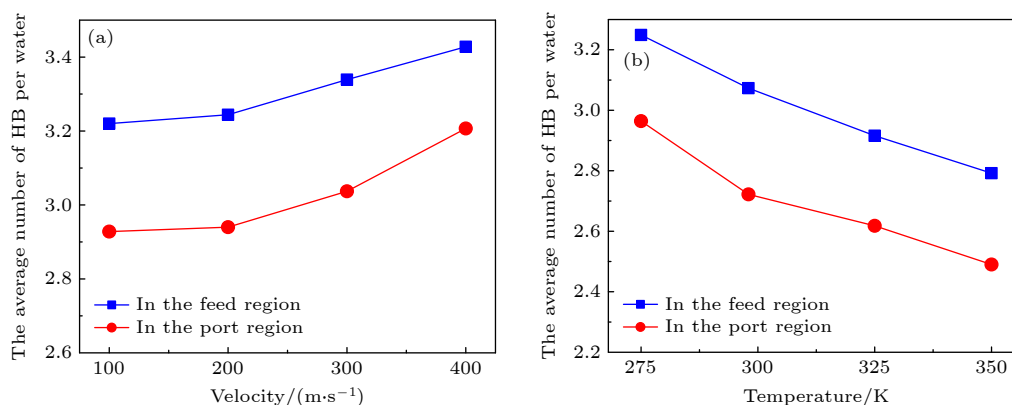


图 5 在压强为 200 MPa 时, 不同剪切速度和温度下进给区每个水分子的平均氢键数和端口区每个水分子的平均氢键数 (a) 在不同剪切速度下 (温度为 298 K); (b) 在不同温度下 (剪切速度为 0)

Fig. 5. With the pressure of 200 MPa, the average number of hydrogen bonds (HB) per water molecule in the feed and port region under different shearing speed and temperature: (a) Under different shearing speed (with the temperature of 298 K); (b) under different temperature (without shearing).

氢键是水分子最大的特征, 水分子进入纳米孔, 必须克服氢键的束缚. 所以在压强相同时, 统计水分子的氢键数对了解渗透特性的变化具有重要意义. 在进给区, 以纳米孔的中心为球心、半径为 15 Å 的半球区域记为端口. 最终分别统计了进给区每个水分子的平均氢键数和端口内每个水分子平均氢键数. 如图 5 所示, 纳米孔直径为 1.2 nm 时, RO 膜端口处每个水分子的平均氢键比进给区的小, 说明端口处的水分子更为活跃, 这有利于水分子进入纳米孔. 值得注意的是, 无论在端口处还是在盐水溶液中, 每个水分子平均氢键数都随剪切速度的增加而增大, 氢键对水分子运动起阻碍作用, 这与水分子渗透率的下降是吻合的. 而温度的升高使得每个水分子的平均氢键数减小, 水分子活跃度随之增强, 最终导致水分子渗透率的提高.

前面分析指出, 反渗透膜的剪切运动使水分子的氢键数提高, 为了进一步了解其变化机理, 接下来对氢键自相关函数  $C(t)$  进行了计算, 计算如 (3) 式所示.  $C(t)$  的变化可以反映出氢键的稳定性, 其对时间的积分可以得到水分子的平均氢键寿命, 如 (4) 式所示:

$$C(t) = \frac{\langle h(0)h(t) \rangle}{\langle h(0) \rangle}, \quad (3)$$

$$\tau_{\text{HB}} = \int_0^{\infty} C(t) dt, \quad (4)$$

其中  $h(t)$  取 0 或者 1. 当两个水分子之间形成的氢键从 0 时刻到  $t$  时刻从未断裂,  $h(t)$  为 1, 否则为 0.  $C(t)$  反映了水分子间形成的氢键衰减的快慢. 对系统弛豫最后 100 ps 内的数据进行计算, 结果

如图 6 所示. 从图 6 可以看到, 随着剪切速度的增大, 氢键的衰减速度越来越慢, 而温度的升高加速了氢键的衰减. 换言之, 剪切速度越大, 水分子之间形成的氢键越稳定, 越难以断裂. 温度越高, 氢键越不稳定, 越容易断裂. 这种变化与盐水区每个水分子的平均氢键数的变化是相对应的. 因此, 温度的升高会使氢键作用减弱, 提高水分子的扩散效率. 而剪切作用会增强氢键作用, 抑制水分子的渗流, 从而解释了图 4(a) 中不同剪切速度下通过水分子的变化趋势.

为了了解柱状石墨烯脱盐的机理, 有必要对盐水在柱状石墨烯通道内的流动行为进行研究. 因此在反渗透阶段, 对柱状石墨烯通道中 0.5 nm 长度内水分子和离子数进行统计, 得到模拟前 4 ns 采集的数据, 最后划分网格并平均, 得到渗透方向水分子和离子的平面数量密度分布如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 孔径为 1.2 nm 时, 水分子都在纳米孔中沿着孔边缘呈环状分布, 并且纳米通道内仅有一层水分子峰值, 说明水分子始终倾向于沿着石墨烯壁面处通过纳米孔. 而离子始终分布在纳米孔中心区域, 并且离子层始终处于水分子层内部, 说明离子是以水合壳的方式沿着纳米通道的中心通过纳米孔的.

盐离子在水溶液中和纳通道内都以离子水合壳的形式存在, 为了更直观地比较它们的差异, 接下来进一步对离子的水合结构进行了描绘. 以溶液中盐离子为中心研究其与水分子的径向分布函数, 统计水合层分布 [41]. 最终以距离离子 2—3.2 Å 为

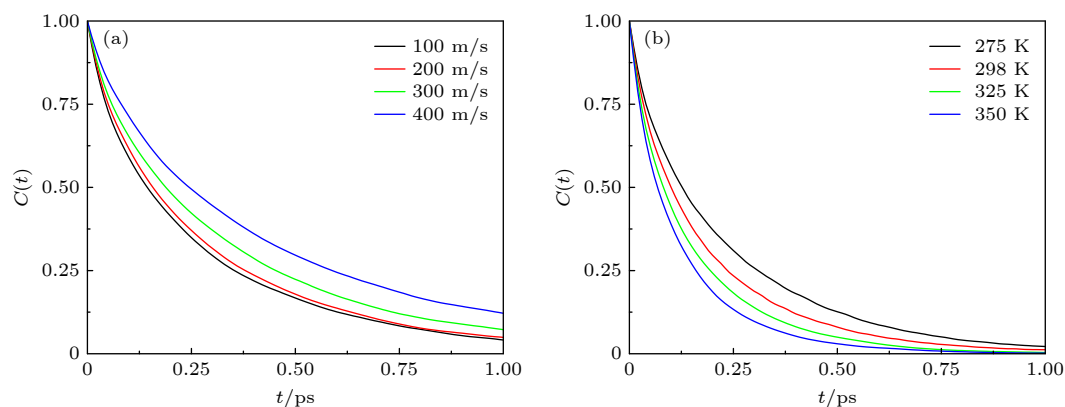


图 6 在压强为 200 MPa 时, 不同剪切速度和温度下氢键自相关函数  $C(t)$  (a) 在不同剪切速度下 (温度为 298 K); (b) 在不同温度下 (剪切速度为 0)

Fig. 6. With the pressure of 200 MPa, the hydrogen bond autocorrelation function  $C(t)$  under different shearing speed and temperature: (a) Under different shearing speed (with the temperature of 298 K); (b) under different temperature (without shearing).

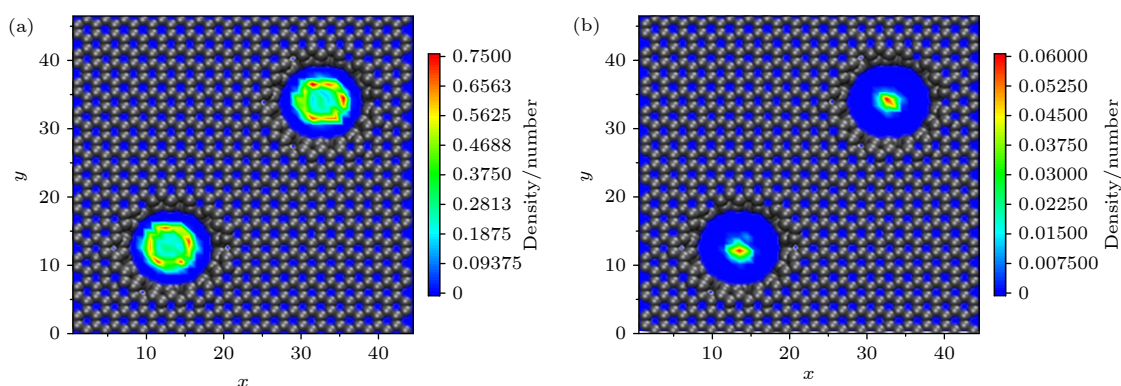


图 7 柱状石墨烯纳米孔内水分子和离子的  $x$ - $y$  平面数量密度分布 (a) 水分子在纳米孔内; (b) 离子在纳米孔内

Fig. 7.  $x$ - $y$  planar number density distribution of water molecules and ions in pillared graphene nanopores: (a) Water molecules in the nanopores; (b) ions in the nanopores.

$\text{Na}^+$  第一水合层, 3.2—5.6 Å 为  $\text{Na}^+$  第二水合层. 通过输出同一钠离子在不同位置时水合壳中水分子坐标, 最终绘制得到如图 8 所示的离子水合结构图. 从图 8 可以看到, 在库仑、氢键和 LJ 势的共同作用下, 水合层也呈现着极性排布. 当  $\text{Na}^+$  为中心原子时, 水分子中的氧原子更加接近中心. 如图 8(b) 所示, 在离子通过孔径为 1.2 nm 的通道时, 它仍然保持着水合状态, 这与之前观察到的结果一致, 但是水合层的形状会被压缩并主要伴随着第二水合壳中水分子的剥离. 可见, 在较强压力下, 离子会以削弱水合壳的方式通过纳米孔, 这也说明了较大的驱动压强会导致离子截留率下降.

有研究指出, 离子通过纳米孔时, 水合壳脱水对盐离子的选择性起着关键性作用<sup>[40]</sup>. 因此, 研究离子水合壳中水分子数分布的差异对理解盐离子截留率的变化具有重要意义. 以  $\text{Na}^+$  为例, 位于盐水区的  $\text{Na}^+$  在不同温度和不同剪切速度下其第一

水合壳中水分子分布概率如图 9(a) 和图 9(b) 所示. 从图 9(a) 和图 9(b) 可以看到,  $\text{Na}^+$  第一水合壳中水分子数主要在 5—6 之间变化, 有少数离子水合壳里水分子超过 6 个, 这是由于较高的压强造成的. 此外,  $\text{Na}^+$  第一水合壳中水分子数分布只有一个明显的峰值, 该峰值随着剪切速度的增加而上升, 随着温度的升高而下降. 如图 9(c) 和图 9(d) 所示: 第二水合壳中水分子数分布的趋势与第一水合壳相似, 随着剪切速度的增大, 分布的峰值位置向右偏移; 随着温度的升高, 分布的峰值位置向左偏移. 这些现象说明  $\text{Na}^+$  的第一和第二水合壳内的水分子数随剪切速度的增加而增加, 随温度的升高而减少. 离子水合壳中的水分子并不是孤立存在的, 而是与水合壳中的其他水分子以氢键的方式相连, 这意味着水合壳中水分子的脱落也必须克服氢键的作用. 因此, 有必要进一步对水合壳中每个水分子的平均氢键数进行分析和探讨.

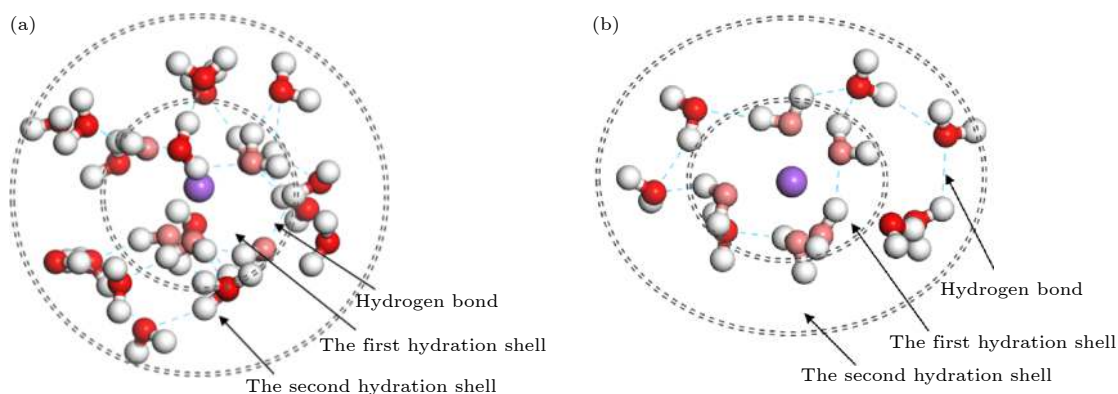


图 8 水合壳模型图 (粉色的球代表第一水合壳中的氧原子, 红色的球代表第二水合层中的氧原子, 白色和紫色的球分别代表氢原子和钠离子) (a) 在进给区中; (b) 在柱状石墨烯纳米通道内

Fig. 8. Models of hydration shell: (a) In the feed region; (b) in pillared graphene nanochannels. The pink spheres represent the oxygen atoms in the first hydration shell. The red spheres represent the oxygen atoms in the second hydration shell. The white and purple spheres represent the hydrogen atoms and sodium ions, respectively.

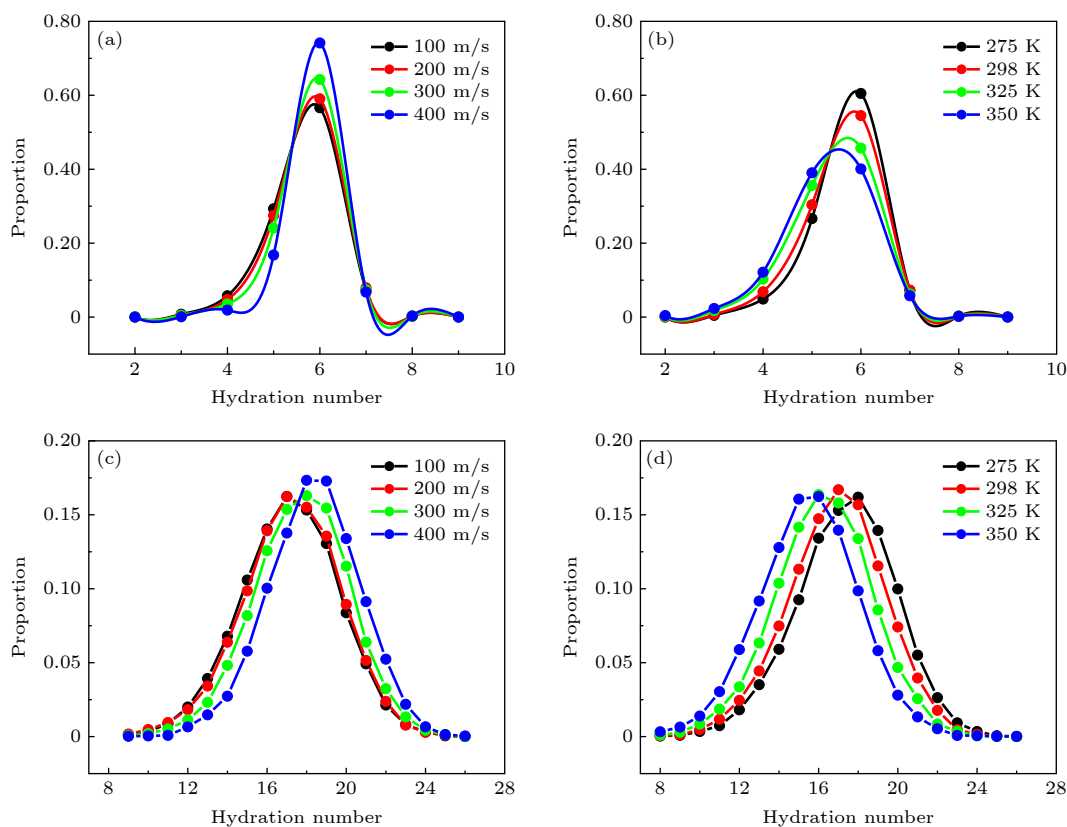


图 9 在不同条件下  $\text{Na}^+$  第一与第二水合壳中水分子数分布 (a) 在不同剪切速度下  $\text{Na}^+$  第一水合壳中水分子数分布; (b) 在不同温度下  $\text{Na}^+$  第一水合壳中水分子数分布; (c) 在不同剪切速度下  $\text{Na}^+$  第二水合壳中水分子数分布; (d) 在不同温度下  $\text{Na}^+$  第二水合壳中水分子数分布

Fig. 9. Hydration number distribution of  $\text{Na}^+$  in the first and second hydration shell under different conditions: (a) Hydration number distribution of  $\text{Na}^+$  in the first hydration shell at different shearing speed; (b) hydration number distribution of  $\text{Na}^+$  in the first hydration shell at different temperature; (c) hydration number distribution of  $\text{Na}^+$  in the second hydration shell at different shearing speed; (d) hydration number distribution of  $\text{Na}^+$  in the second hydration shell at different temperature.

如图 10 所示, 钠离子水合壳中每层水分子的平均氢键数随着剪切速度的增加而增大, 随着温度的升高而降低. 因此, 随着剪切速度的提高, 每个

水合层的水分子数增加, 水合壳中水分子的氢键数随之越大. 这意味着离子周围水分子通过氢键结合的越紧密, 水合壳也相应地难以被削弱, 离子也就



越难通过纳米孔. 相反地, 温度升高会削弱离子水合壳的强度, 导致更多的离子通过纳米孔. 综上所述, 反渗透膜的剪切作用可以有效地增强水分子间氢键和离子水合壳的强度, 从而提高离子截留效果, 但也牺牲了水分子渗透量, 降低了渗透速度. 尤其对于大孔径的反渗透膜, 其已经获得非常高的水分子渗透率, 适当地施加剪切作用能够弥补其在离子选择性上的不足.

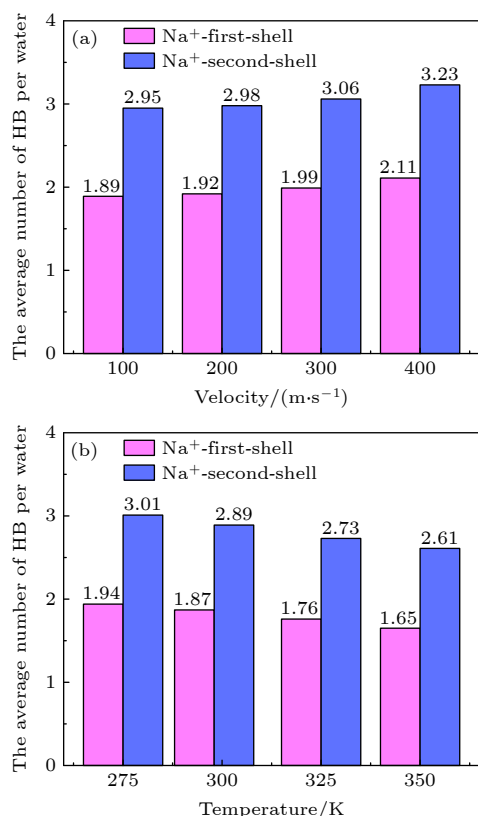


图 10 在不同条件下 Na<sup>+</sup>第一与第二水合壳中每个水分子平均氢键数 (a) 在不同剪切速度下; (b) 在不同温度下  
Fig. 10. Average number of hydrogen bonds (HB) per water molecule in Na<sup>+</sup> first and second hydration shell under different conditions: (a) Under different shearing speed; (b) under different temperature.

## 4 结 论

采用分子动力学方法研究了柱状石墨烯膜的反渗透性能, 得到了水分子和离子运输机理. 孔径为 0.8 nm 的柱状石墨烯膜在离子浓度较高的情况下, 可以 100% 阻止盐离子通过, 同时对水分子进行快速运输. 当纳米孔直径增大到 1.2 nm 时, 水通量随着压强的增加而线性增加, 但离子截留率随着压强的增大而下降明显. 温度的升高增加了水分子

和离子通过膜的数量, 但对盐离子截留率影响不大. 特别是膜上剪切速度的增加可以显著提高膜的滤盐性能, 但同时也降低了膜的透水性. 本文发现柱状石墨烯膜具有良好的水净化性能, 在盐离子截留率为 88.9% 的情况下获得的水通量高达 56.15 L·cm<sup>-2</sup>·day<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>. 对氢键的动态特性分析表明, 温度的升高降低了氢键的稳定性, 导致水分子渗透率的增加; 而剪切速度的增加会增强氢键的稳定性, 抑制水分子的渗流. 通过对水分子和离子的平面密度分布的分析, 发现水分子倾向于沿着纳米孔边缘通过柱状石墨烯, 而离子是以水合壳的方式沿纳米孔中心通过. 最后, 通过对不同水合层的水分子数和氢键数的统计, 发现温度的升高会削弱离子水合壳的强度, 而膜的剪切运动会增强离子水合壳强度. 本研究描述了盐水通过柱状石墨烯的反渗透过程, 验证了柱状石墨烯膜在海水脱盐方面广阔的应用前景, 并深入揭示了其反渗透机理, 为基于石墨烯的反渗透滤盐研究提供了一定的理论基础.

## 参考文献

- [1] Elimelech M, Phillip W A 2011 *Science* **333** 712
- [2] Park H B, Kamcev J, Robeson L M, Elimelech M, Freeman B D 2017 *Science* **356** 1137
- [3] Lee K P, Arnot T C, Mattia D 2011 *J. Membrane Sci.* **370** 1
- [4] Sint K, Wang B Y, Kral P 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16448
- [5] Cohen-Tanugi D, Grossman J C 2012 *Nano Lett.* **12** 3602
- [6] Cohen-Tanugi D, Lin L C, Grossman J C 2016 *Nano Lett.* **16** 1027
- [7] Cohen-Tanugi D, Grossman J C 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 074704
- [8] Zhang Z Q, Zhang F J, Liu Z, Cheng G G, Wang X D, Ding J N 2018 *Nanomaterials (Basel)* **8** 805
- [9] Ali M E A, Wang L Y, Wang X Y, Feng X S 2016 *Desalination* **386** 67
- [10] Hosseini M, Azamat J, Erfan-Niya H 2018 *Appl. Surf. Sci.* **427** 1000
- [11] Jafarzadeh R, Azamat J, Erfan-Niya H 2018 *Struct. Chem.* **29** 1845
- [12] Wang Y H, He Z J, Gupta K M, Shi Q, Lu R F 2017 *Carbon* **116** 120
- [13] Surwade S P, Smirnov S N, Vlasiouk I V, Unocic R R, Veith G M, Sheng Dai S, Mahurin S M 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 459
- [14] Song L B, Guo Z G, Chai G B, Wang Z H, Li Y G, Luan Y B 2018 *Carbon* **140** 210
- [15] Sakhavand N, Shahsavari R 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 39122
- [16] Wu C D, Fang T H, Lo J Y 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 14211
- [17] Lü R, Cruz-Silva E, Terrones M 2014 *ACS Nano* **8** 4061

- [18] Wang Y C, Zhu Y B, Wang F C, Liu X Y, Wu H A 2017 *Carbon* **118** 588
- [19] Duan K, Li Y J, Li L, Hu Y J, Wang X L 2018 *Mater. Des.* **147** 11
- [20] Jiang H, Cheng X L 2018 *J. Mol. Graphics Modell.* **85** 223
- [21] Hassani A, Mosavian M T H, Ahmadpour A, Farhadian N 2017 *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **46** 265
- [22] Zhou S N, Lu X Q, Wu Z H, Jin D L, Guo C, Wang M H, Wei S X 2016 *Chem. Phys. Lett.* **660** 272
- [23] Wesolowski R P, Terzyk A P 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 17027
- [24] Tofighy M A, Shirazi Y, Mohammadi T, Pak A 2011 *Chem. Eng. J.* **168** 1064
- [25] Corry B 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 1427
- [26] Zhang Z Q, Li C, Liu H L, Ge D J, Cheng G G, Ding J N 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 056102 (in Chinese) [张忠强, 李冲, 刘汉伦, 葛道哈, 程广贵, 丁建宁 2018 物理学报 **67** 056102]
- [27] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [28] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
- [29] Joung I S, Cheatham T E 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 9020
- [30] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- [31] Horn H W, Swope W C, Pitera J W, Madura J D, Dick T J, Hura G L, Head-Gordon T 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 9665
- [32] Chen B, Ivanov I, Klein M L, Parrinello M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 215503
- [33] Todorova T, Seitsonen A P, Hutter J, Kuo I F, Mundy C J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 3685
- [34] Zhang Z Q, Yu F S, Liu Z, Zhang F J, Cheng G G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 098201 (in Chinese) [张忠强, 于凡顺, 刘珍, 张福建, 程广贵 2020 物理学报 **69** 098201]
- [35] Xu H, Berne B J 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 11929
- [36] Xie M, Gray S R 2016 *Sep. Purif. Technol.* **167** 6
- [37] Li T G, Tu Q S, Li S F 2019 *Desalination* **451** 182
- [38] Tu Q S, Li T G, Deng A, Zhu K, Liu Y F, Li S F 2018 *Technology* **6** 36
- [39] Zhang Z Q, Li S F, Mi B X, Wang J B, Ding J N 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba9471
- [40] Thomas M, Corry B, Hilder T A 2014 *Small* **10** 1453

# Reverse osmotic characteristics and mechanism of pillared graphene membranes for water desalination\*

Zhang Ze-Cheng<sup>1)</sup> Liu Zhen<sup>2)</sup> Wang Meng-Ni<sup>1)</sup> Zhang Fu-Jian<sup>1)</sup>  
Zhang Zhong-Qiang<sup>1)3)†</sup>

<sup>1)</sup> (*Institute of Intelligent Flexible Mechatronics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

<sup>2)</sup> (*School of Naval Architecture and Ocean Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China*)

<sup>3)</sup> (*Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

( Received 23 October 2020; revised manuscript received 3 December 2020 )

## Abstract

Because of the high water flux and excellent ion rejection, the pores graphene is considered as a promising candidate material for fabricating the membranes in reverse osmosis (RO) process. Unfortunately, water molecules cannot pass through the perfect graphene, and how to effectively create a large number of nanopores with controllable size remains a challenge, which seriously prevents the practical application and development of graphene membrane for desalination. Recently, the emergence of pillared graphene (PGN) might open a new way for designing the graphene-based membranes, which can compensate for the deficiency of porous graphene membrane. The PGN has been extensively studied in gas storage and separation, and its RO characteristics and mechanism still remain unclear because the limitation of large area preparation in desalination. In this paper, the RO process of seawater through PGN membranes is investigated by molecular dynamics simulations, and the influences of the pressure within feed solution, temperature and the shearing of membrane on the desalination properties are considered. It is found that the water flux increases linearly with the pressure within feed solution increasing, and the PGN membrane with nanopore diameter of 0.8 nm can conduct water molecules but completely rejects high-concentration ions. As the diameter of nanopores increases to 1.2 nm, the rise of temperature can increase the permeability of water molecules, whereas the salt rejection is not appreciably sensitive to the temperature. Particularly, the shearing membrane can improve the salt rejection and hinder the water molecules from permeating at the same time. The designed PGN membrane exhibits excellent performance of water purification, and the ultrahigh water flux obtained in this work reaches  $56.15 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$  with a salt rejection of 88.9%. Subsequently, the hydrogen bond dynamics is calculated in order to explain the variation of water permeability under different conditions. The result shows that the rise of temperature reduces the stability of hydrogen bonds and leads the water flux to increase, while the increase of shearing speed will enhance the stability of hydrogen bonds and inhibit water seepage. Furthermore, the analysis results of hydrogen bond and ionic hydration structure show that the shear motion on RO membrane will improve the stability of ionic hydration shell, which makes it more difficult for the ions to pass through nanopores by weakening the hydration shell. On the contrary, rising temperature will impair the strength of ionic hydration shell, leading more ions to pass through the RO membrane. The simulation results can provide an in-depth understanding of the desalination performance of PGN membrane under different key conditions, and further demonstrate the promising applications of graphene-based membrane in water desalination.

**Keywords:** pillared graphene, reverse osmosis, molecular dynamics, hydrogen bond, hydrated ion

**PACS:** 82.39.Wj, 02.70.Ns, 61.48.De, 66.10.Ed

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201764

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11872192).

† Corresponding author. E-mail: [zhangzq@ujs.edu.cn](mailto:zhangzq@ujs.edu.cn)