



## 多孔石墨烯时间维度反渗透滤盐机理研究

王孟妮 刘珍 顾浩 张福建 张忠强 丁建宁

## Temporal reverse osmotic salt filtration mechanism of multi-layered porous graphene

Wang Meng-Ni Liu Zhen Gu Hao Zhang Fu-Jian Zhang Zhong-Qiang Ding Jian-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 138201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212283

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212283>

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>

#### 柱状石墨烯膜反渗透滤盐特性及机理

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

物理学报. 2021, 70(9): 098201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201764>

#### 碱金属修饰的多孔石墨烯的储氢性能

Hydrogen storage capacity of alkali metal atoms decorated porous graphene

物理学报. 2020, 69(6): 068802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190694>

#### 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>

#### 多孔石墨烯纳米带各向异性和超低热导的理论研究

Theoretical study of anisotropy and ultra-low thermal conductance of porous graphene nanoribbons

物理学报. 2022, 71(2): 027803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211477>

#### 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>

## 多孔石墨烯时间维度反渗透滤盐机理研究\*

王孟妮<sup>1)</sup> 刘珍<sup>2)</sup> 顾浩<sup>1)</sup> 张福建<sup>1)</sup> 张忠强<sup>1)3)†</sup> 丁建宁<sup>1)3)‡</sup><sup>1)</sup> (江苏大学智能柔性机械电子研究院, 镇江 212013)<sup>2)</sup> (江苏科技大学船舶与海洋工程学院, 镇江 212013)<sup>3)</sup> (常州大学, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164)

(2021 年 12 月 10 日收到; 2022 年 3 月 1 日收到修改稿)

时间维度选择性反渗透原理虽然克服了反渗透膜微孔尺寸的限制, 一定程度上突破了渗透性和选择性之间的平衡, 但多层反渗透膜时间维度的滤盐机理尚未明晰. 本文采用分子动力学方法, 揭示了多孔石墨烯反渗透膜的厚度和剪切速度对盐水反渗透特性的影响规律. 结果表明, 随着多孔石墨烯反渗透膜旋转速度的增加, 离子截留率增加而水通量先增加后降低; 反渗透膜厚度的增加会提高离子截留率, 但阻碍了水通量的上升. 本文创新性地对三层石墨烯反渗透膜上的纳米孔结构进行了设计研究, 发现梯度孔结构在保证高选择性的同时提高了渗透性; 供给端最内层纳米孔径的变化对水通量的影响最为显著, 水通量随该孔径的增加而快速上升. 研究结果进一步阐明并验证了时间维度反渗透滤盐机理, 利用梯度孔的设计提升了相同膜厚度情况下的水通量, 为大尺度滤盐设备的设计研发提供了理论基础.

**关键词:** 反渗透, 多孔石墨烯, 时间筛选, 界面滑移, 分子动力学**PACS:** 82.39.Wj, 02.70.Ns, 68.65.Pq**DOI:** 10.7498/aps.71.20212283

## 1 引言

地球上海水资源丰富, 占水资源总量的 97.5%, 淡水占比 2.5%, 而人类可利用的仅占淡水总量的 1%. 由于人口增长、气候变化和水污染, 淡水资源越来越稀缺, 海水淡化被认为是解决这一问题的有效途径<sup>[1,2]</sup>. 基于膜的海水淡化技术比传统的热法更节能、高效, 其中反渗透是最广泛和最先进的技术<sup>[2,3]</sup>. 在反渗透 (reverse osmosis, RO) 过程中, 高渗透性、高选择性、膜污染和规模化问题 (scale-up problem) 是急需解决的关键性技术难题. 因此, 研究者们一直致力于探索解决这些技术问题的新型制膜材料<sup>[4]</sup>与相关的理论指导方法.

石墨烯基材料具有抗污染、超高机械强度、化

学稳定性和生产成本低等优点, 被认为是下一代 RO 膜最理想的新型制膜材料<sup>[2,5–9]</sup>. 目前关于石墨烯基 RO 膜的研究非常广泛, 如纳米多孔石墨烯膜<sup>[10]</sup>、氧化多孔石墨烯膜<sup>[11,12]</sup>或石墨烯片层叠膜<sup>[13,14]</sup>和带有碳纳米管 (carbon nanotubes, CNT) 的 RO 膜 (单壁碳纳米管、氧化碳纳米管、聚合物碳纳米管混合膜<sup>[15,16]</sup>). 除了新型制膜材料的选取之外, 反渗透技术上的改进与创新也能提升海水淡化效率. 海水侧施加驱动力使水分子通过反渗透膜而将盐离子截留这是膜反渗透的基本方法, 起初是改进反渗透过程中的温度、驱动力、孔隙率<sup>[17,18]</sup>等参数, 提升 RO 膜的滤盐效益. 通过几何尺寸限制离子迁移, 大离子周围水合壳的能量消耗较大<sup>[19]</sup>, 难以通过水合壳的扭曲变化通过亚纳米通道, 可达到滤盐目的. 在用氧化石墨烯膜进行精确且超快的分子筛选的

\* 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

‡ 通信作者. E-mail: dingjn@ujs.edu.cn

研究当中发现, 当网孔尺寸小于  $0.6\text{ nm}$ <sup>[20]</sup>, 最小的盐将被截留, 甚至能通过一层水.

分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟和相关实验证明, 通过对纳米石墨烯 RO 膜<sup>[21–23]</sup>表面添加电荷<sup>[24]</sup>或者基于静电效应<sup>[25]</sup>等方法制备的功能化 RO 膜, 可以达到更好的滤盐效益. 不同方法的组合可以提高 RO 膜的滤盐效益, 例如氙-氧等离子体组合处理的石墨烯膜的离子选择性接近 80%, 纳米孔尺寸与石墨烯膜表面电荷的协同效应在海水淡化中有广泛的应用前景<sup>[18]</sup>. 通过给亚纳米孔周不饱和碳原子添加化学基团可以提升滤盐效益, 例如, 在氢化多孔石墨烯 RO 膜的反渗透特性研究中, RO 膜在浓度为  $76.2\text{ g/L}$  的盐水中能达到 93% 的高选择性, 同时具有高水通量<sup>[26]</sup>.

反渗透过程中, 外场条件的改进或创新难以同时提升选择性与渗透性, 与此同时, 超薄纳米多孔石墨烯 RO 膜在反渗透过程中有浓差极化现象<sup>[27]</sup>, 会对反渗透膜造成污染. 给 RO 膜施加剪切速度可以有效地缓解浓差极化, 此方法可以解决反渗透中膜污染这一技术难点. 在纳米多孔旋转膜离心机和旋转碳纳米管膜过滤器<sup>[28,29]</sup>反渗透过程中, 亚纳米孔可保证选择性; 旋转产生的离心力作为驱动力抵抗渗透压可保障渗透性; 切向速度可抵御膜污染, 涉及到反渗透过程中的三个难点. 然而, 上述反渗透技术都是使水分子通过反渗透膜上小于水合离子直径的孔、狭缝或者 CNT 通道, 亚纳米尺寸的通道截留盐离子保证了高选择性, 但限制了高渗透性; 将通道尺寸变大, 虽提升了水通量但盐离子截留率会快速降低. 例如, Ben Corry 在用于高效海水淡化的 CNT 反渗透模型设计中, 当 CNT (6, 6) 变为 CNT (8, 8) 直径增大到大于水合离子直径 ( $12\text{ Å}$ ) 时, 离子截留率由 100% 下降到 58%<sup>[30]</sup>. 亚纳米通道不仅限制了高渗透性, 而且因为难以制备含有均匀亚纳米孔或者复杂水通道的 RO 膜, 石墨烯基膜在海水淡化方面的实际应用受到了很大的阻碍.

在我们之前的研究工作中, 已初步提出了石墨烯 RO 膜时间维度选择性 (“四维”筛选) 新机理, 即利用界面滑移产生的时间差分离水分子与盐离子, 打破了渗透性和选择性之间的平衡<sup>[31]</sup>. 主要创新包括: 1) 基于旋转多孔石墨烯圆柱 (graphene cylinder, GC) 反渗透模型, 利用径向离心力作为驱动压力对抗渗透压; 2) 利用大纳米孔 (纳米孔径

远大于水合离子的直径) 产生超高的水通量; 3) 利用切向的界面滑移提升离子截留率. 此外, GC 切向速度改善了 RO 膜抗污染能力. 该工作研究结果为实现规模化海水淡化提供了重要的理论依据. 本文在时间维度离子选择性机理研究的基础上, 进一步揭示多孔 GC 旋转速度和 RO 膜厚度对反渗透特性的影响规律; 对三层多孔 GC 膜纳米孔结构进行优化设计, 深入阐明了纳米孔结构对 GC 膜反渗透特性的影响机制. 相关研究结果可指导石墨烯基膜在海水淡化装备中的实际应用, 并为离子筛选、净化污水等相关器件设计提供理论依据.

## 2 模型与方法

本文使用经典 MD 方法对盐水通过多孔 GC 膜的反渗透过程进行模拟. 如图 1 所示, 模拟系统由盐水、纯水、多孔 GC 膜及两块石墨烯挡板组成, 模拟系统总高  $H = 8\text{ nm}$ . GC 膜内侧和石墨烯挡板的外侧为溶液进给区 (feed region), 放置浓度为

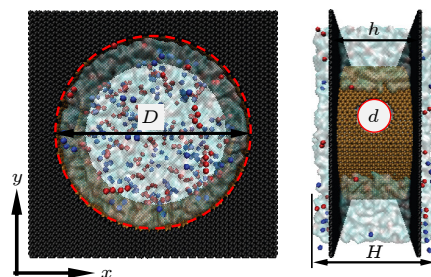


图 1 多孔 GC 膜模型, 石墨烯挡板外侧与 GC 膜内侧红色、蓝色小球分别代表盐水溶液中的钠离子、氯离子; 透明部分表示的是水分子; 灰色圆柱为 GC 膜, 黑色平板为石墨烯挡板. 左侧图中中间红色虚线是 GC 的直径  $D$ ; 右侧图中红色线表示的是 GC 膜上纳米孔的直径  $d$ ; 模拟系统模型  $z$  方向总高度为  $H$ , 滤盐设备主体高度为  $h$ , 模型呈对称分布. (为便于观察模型结构对视图进行了剖面处理)

Fig. 1. Porous GC membrane model. The red, blue balls on the outside of graphene baffle and inside of GC membrane respectively represent sodium ion and chloride ion in salt-water. The transparent part represents the water molecules, gray cylinder is GC membrane, black plate is graphene baffle. The red dotted line in the middle of the image on the left is the GC with a diameter of  $D$ . The red line in the figure on the right represents the nanopore on the GC membrane with a diameter of  $d$ . The total height of the simulation system model in the  $z$  direction is  $H$ , and the main height of the salt filter equipment is  $h$ , and the model is symmetrically distributed. (A certain degree of section processing is made to the view to facilitate observation of the model structure.).



35 g/L 的盐溶液; GC 膜外侧和石墨烯挡板的内侧为溶液汲取区 (draw region), 放置纯水 (为了更好地描述离子水合状态和库伦作用使用 TIP4P-EW 模型), 多孔 GC 膜可单独进行旋转. 滤盐装置主体总尺寸为  $11.91 \text{ nm} \times 11.79 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ ; GC 直径  $D = 9.5 \text{ nm}$ ; GC 上纳米孔直径  $d = 2 \text{ nm}$  (大于水合离子直径), 个数为 2; 多孔 GC 膜的厚度分别为 0.34, 0.68 和 1.02 nm. 模拟系统共包含 25350 个水分子和 468 个盐离子 (234 对  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ );  $x$  和  $y$  方向设置为周期性边界,  $z$  方向为固定边界. 在模拟计算开始之前, GC 膜为无孔膜, 弛豫时间为 0.42 ns, 使系统达到平衡状态, 然后将无孔膜替换为多孔 GC 膜. 模拟过程中将石墨烯挡板设置为刚性, 模拟系综为 NVT, 温度为 298 K, 对多孔 GC 膜给定不同的角速度值, 平衡状态下运行 1 ns, 数据选取平衡运行状态时的前 0.3 ns.

采用开源 LAMMPS 软件进行计算, 模拟时间步长为 2 fs. Particle-particle particle-mesh (PPPM) 方法用来计算静电作用 (其中 LJ 截断半径取  $10 \text{ \AA}$ , 静电作用截断半径取  $12 \text{ \AA}$ ); AIREBO 势函数因其能准确描述碳氢化合物之间的相互作用, 故而石墨烯挡板与 GC 膜使用该势函数; Lorentz-Berthelot 混合法用来计算不同原子间的非键相互作用参数; Lennard-Jones (LJ) 势函数可以准确模拟盐水和 RO 膜的相互作用, LJ 相互作用势能参数和每个原子的电荷量如表 1 所列.

表 1 LJ 相互势能函数参数和原子电荷量  
Table 1. LJ potential function parameters and atomic charge quantity.

Elements	C	O	H	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$
$\epsilon/\text{eV}$	0.00373	0.00706	0.00	0.00564	0.00434
$\sigma/\text{\AA}$	3.40	3.16	0.00	2.35	4.40
$q/e$	0	-1.0484	0.5242	1	-1

### 3 分析与讨论

首先研究了多孔 GC 膜旋转角速度和厚度对反渗透的影响, 除此之外, 还将分析三层多孔 GC 膜纳米孔尺寸对反渗透特性的影响, 进一步对时间维度筛选原理进行论证. 时间筛选的滤盐机理是根据盐离子切向通过纳米孔的时间  $t_c$  小于轴向穿过孔的时间  $t_p$  (即  $\Delta t = t_p - t_c > 0$ ) 来达到截留盐离子的目的, 其中  $t_c = d/v_s$  (其中  $d$ : 纳米孔直径;  $v_s$ : 表

面滑移速度);  $t_p = \sqrt{\frac{8\delta_p m_i}{P_f \pi d_i^2}}$  (其中  $\delta_p$ : 多孔 GC 膜厚度;  $m_i$ : 水合离子的质量;  $P_f$ : 驱动压力;  $d_i$ : 水合离子直径), 在反渗透过程中  $P_f = \frac{1}{2} \rho R^2 (\omega_{GC} - \omega_s)^2$  (其中  $\rho$ : 溶液的密度;  $R$ : GC 的半径;  $\omega_{GC}$ : GC 的角速度;  $\omega_s$ : 界面滑移角速度).

首先计算了单层 GC 膜在 20—180 rad/ns 以 40 rad/ns 为间隔的旋转速度下的反渗透特性. 汲取区水分子数、离子数和界面滑移与多孔 GC 膜旋转角速度的关系以及盐水在 GC 径向的速度变化如图 2 所示. 随着角速度增大, 水分子数增长率先增加后降低 (图 2(a)), 在该反渗透过程中, 角速度增大导致离心力增大, 从而促进了水分子的渗透, 同时水分子满足  $t_c > t_p$ , 所以水分子数增长速率增大; 但是角速度过大时滑移速度  $v_s$  很大, 对水分子而言会满足  $t_c < t_p$ , 故而水分子数增速会降低. 在图 2(b) 中随着角速度增大, 盐离子数降低, 由于角速度的增加会使界面滑移速度随之增大, 盐离子满足  $t_c < t_p$ , 故而离子数会降低, 滑移速度  $v_s = \omega_s R = (\omega_{GC} - \omega_w) \cdot R$  (其中  $\omega_w$ : 界面处盐溶液旋转的速度) 与角速度呈如图 2(c) 所示的正相关曲线. 在图 2(d) 中, 受到 GC 旋转的影响, 不同  $r$  处溶液的速度  $v_\theta(r) = \omega r$  ( $\omega$ : 旋转溶液角速度;  $r$ : 距离 GC 中心位置的距离) 逐渐增大; 而通过纳米孔 ( $r = 4.75 \text{ nm}$ ) 之后, 溶液不受到 GC 旋转速度的影响, 速度逐渐下降. 对于固液界面处溶液的速度, 会因为 GC 旋转速度增大而增高, 其溶液速度变化率增大. 综上所述, 随着界面滑移速度的增加, 汲取区水分子增长的速率先增大后减小, 盐离子数降低.

反渗透特性的核心衡量标准是水通量和离子截留率, 为了有效地评估多孔 GC 膜的渗透性能, 采用的水通量与离子截留率的计算公式如下所示:

$$J_w = \frac{V}{S \cdot t} (\text{L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}), \quad (1)$$

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

其中  $J_w$ : 单位 GC 膜面积、单位时间内水分子的渗透体积;  $V$ : 在某一角速度下  $t$  时间内 GC 膜上通过水的渗透体积;  $S$ : GC 膜的面积;  $t$ : 渗透时间;  $C_f$ : 原溶液的盐浓度;  $C_p$ : 渗透溶液的盐浓度. 如图 3 所示, 离子截留率随 GC 角速度的增加而增加, 这是因为角速度增大, 对应界面滑移速度

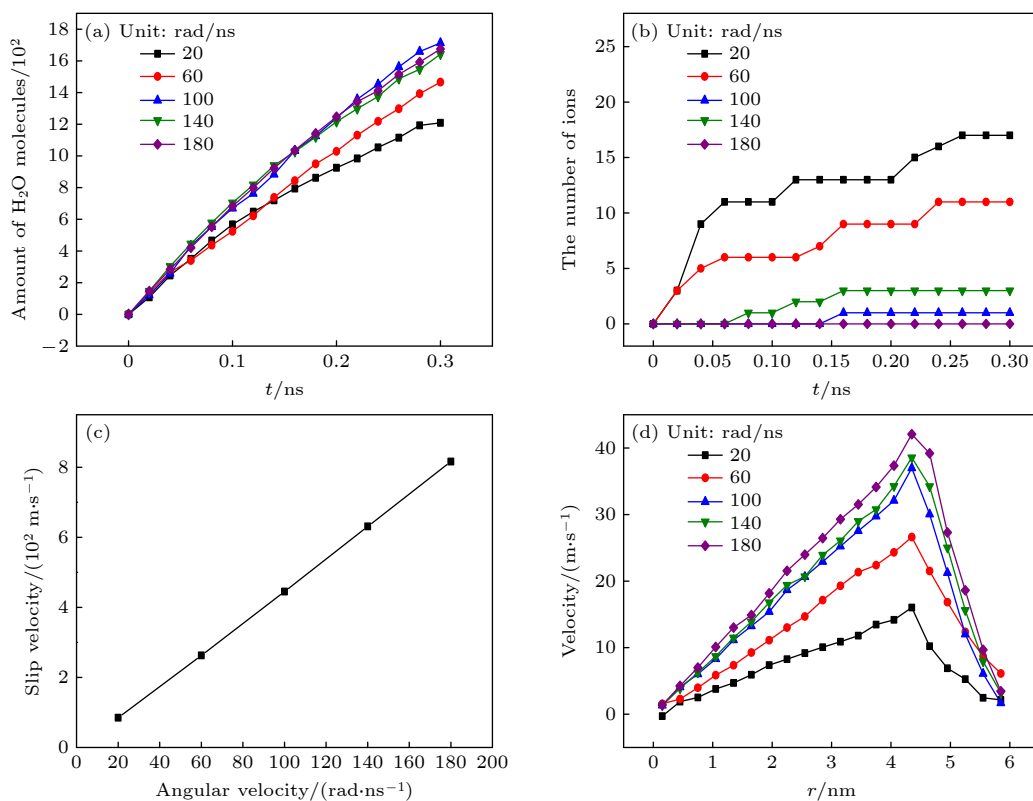


图 2 (a) 汲取区水分子增长数的变化; (b) 汲取区盐离子数的变化; (c) 滑移速度与角速度值对应的关系; (d) 不同角速度下 GC 内溶液径向速度变化

Fig. 2. (a) The variation of the number of water molecules in the draw region; (b) the variation of the number of salt ions in the draw region; (c) the relation between slip velocity and angular velocity value; (d) the radial velocity gradient of salt solution in GC at different angular velocities.

增大而  $t_c$  降低, 盐离子更容易被截留; 水通量随 GC 角速度的增加先增加后降低, 这是由于角速度的增加, 离心力增大而对应的  $t_p$  降低, 水分子更容易渗透, 但是当角速度过大时, 界面滑移速度  $v_s$  很大而对应  $t_c$  变小, 水分子不容易渗透. 对单层 GC 膜的研究表明, GC 角速度的增加可以提高滤盐效益.

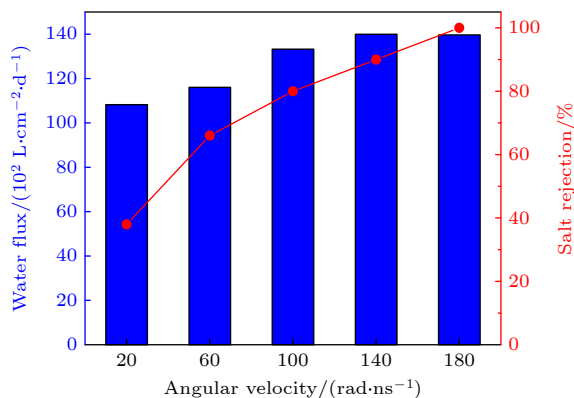


图 3 单层 GC 反渗透膜的水通量与离子截留率

Fig. 3. Water flux and salt rejection of single-layer GC reverse osmosis membrane.

前期研究分析了 GC 膜“四维”筛选中旋转角速度的影响, 下面将分析多孔 GC 膜厚度对反渗透特性的影响. 在单层多孔 GC 膜的外侧增加渗透膜的层数, 内外层纳米孔位置一致, 为保证各模型内外压差一致, 多层模型 GC 外侧水分子数有所降低 (水分子总数: 双层 24650, 三层 23850), GC 内侧水分子数与盐离子数不变. 由图 4 可知, 三种 GC 膜界面滑移速度均随着角速度的增大而线性增加, 相同角速度下的  $v_s$  一致, 最内侧膜的直径一致, 因此 GC 最内层切向速度不变, 对应内部界面盐溶液的速度梯度不变. 由  $t_c = d/v_s$  可知水合离子和水分子  $t_c$  是不随膜厚度改变.

图 5 描述了 GC 膜厚度对反渗透特性的影响, 图 5(a) 中不同厚度的 GC 膜随着角速度的增加, 离子截留率均增加至 100%; 随着膜厚度  $\delta_p$  增加, 离子截留率增加, 三层多孔 GC 膜的离子选择性最好. 根据  $t_p = \sqrt{\frac{8\delta_p m_i}{P_i \pi d_i^2}}$ , 由于  $\delta_p$  增加, 所以  $t_p$  增加. 结合图 4 可知  $t_c$  不变, 所以 GC 膜厚度增加离子截留率也增大. 而对应在图 5(b) 中, 多孔 GC 膜层数

增加, 水通量会随着降低. 由于 $t_c$ 不变, 同时由 $t_p = \sqrt{\frac{8\delta_p m_w}{P_1 \pi d_w^2}}$ 可知, 膜厚度增大,  $t_p$ 会增大, 所以水分子不容易渗透, 多孔 GC 膜层数的增加导致水通量降低.

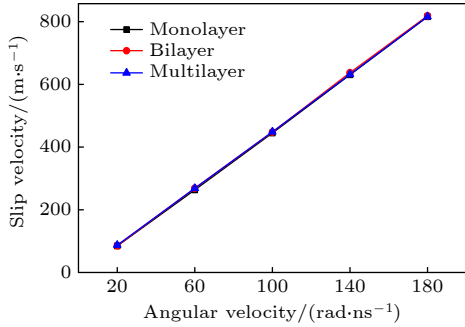


图 4 不同层数多孔 GC 膜滑移速度与角速度的关系 (Monolayer:单层 GC 膜; Bilayer:双层 GC 膜; Multilayer: 三层 GC 膜)

Fig. 4. The relationship between slip velocity and angular velocity of GC membrane with different layers. (Monolayer: single GC membrane; Bilayer: double GC membrane; Multilayer: three layers of GC membrane).

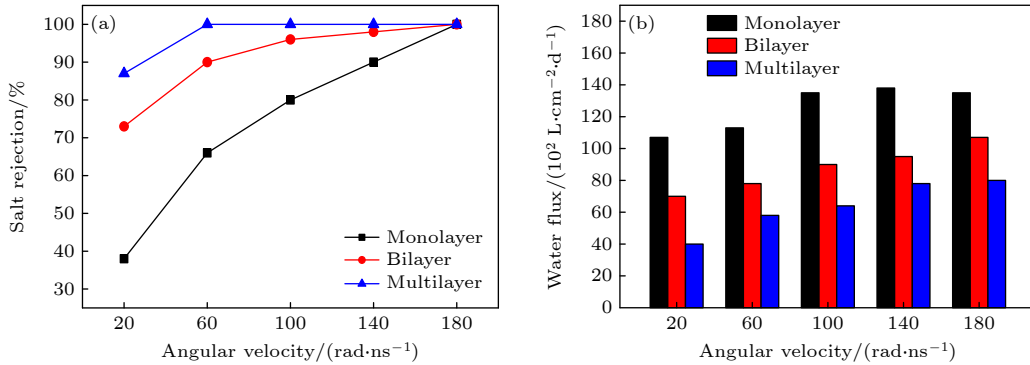


图 5 (a) 不同层数多孔 GC 膜盐离子截留率与角速度的关系; (b) 不同层数多孔 GC 膜的水通量与角速度的关系

Fig. 5. (a) The relationship between salt rejection and angular velocity of GC membranes with different layers; (b) the relationship between water flux and angular velocity of GC membranes with different layers.

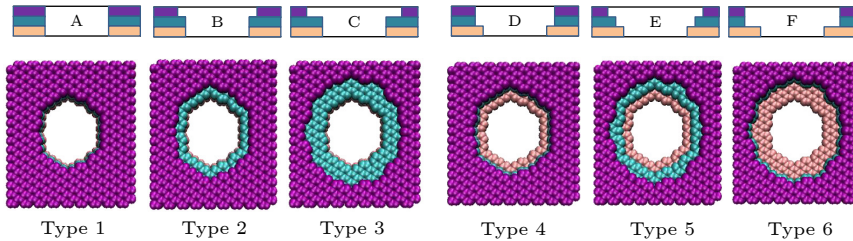


图 6 纳米孔形状和内部结构的示意图 (GC 膜由内往外观察, 取 4 nm×4 nm 的方块展示孔的形状, Type1-Type6 分别对应 A-F: A-类型 1 柱形纳米孔; B-类型 2 小蘑菇形纳米孔; C-类型 3 蘑菇形纳米孔; D-类型 4 矮小蘑菇形纳米孔; E-类型 5 台阶形纳米孔; F-类型 6 矮蘑菇形纳米孔)

Fig. 6. The schematic diagram of different nanopore shapes and internal structures. (GC membrane is observed from the inside to the outside, and squares of 4×4 nm are taken to show the shape of nanopore. Type1-6 correspond to A-F respectively: A-Type1 is cylindrical nanopore; B-Type2 is small mushroom-shaped nanopore; C-Type3 is mushroom-shaped nanopore; D-Type4 is short mushroom nanopore; E-Type5 is stepped nanopore; F-Type 6 is short mushroom nanopore).

三层多孔 GC 膜能够在低速运行情况下具有高离子截留率, 节省能源的同时利于 RO 膜的制备, 但是三层多孔 GC 膜模型的水通量明显下降. 考虑到在选择性与渗透性的权衡中, 需优先保证较高离子截留率. 在微观层面, 水进入通道的概率越大, 水通量越高<sup>[32]</sup>, 所以可以通过对三层 GC 膜的纳米孔进行结构设计来提高水通量. 孔结构设计的基本原则是内大外小, 从理论上分析, GC 膜最外层的纳米孔直径不变保障高离子截留率, 内部孔径放大扩充纳米孔进口端体积, 进一步提升水通量. 表 2 中是纳米孔直径组合情况, Type1 是原始孔结构, 图 6 是纳米孔的基本视图与内部结构.

表 2 GC 膜纳米孔直径组合

Table 2. Nanopore diameter combination of GC membrane.

类型	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
内层膜	2.0 nm	2.5 nm	3.0 nm	2.5 nm	3.0 nm	3.0 nm
中层膜	2.0 nm	2.0 nm	2.0 nm	2.5 nm	2.5 nm	3.0 nm
外层膜	2.0 nm	2.0 nm	2.0 nm	2.0 nm	2.0 nm	2.0 nm

三层多孔 GC 膜角速度值设置为 100 rad/ns, 计算其余五种纳米孔结构的水通量和离子截留率. Type 2—6 与 Type 1 滤盐效益对比如下: 盐离子截留率均在 80% 以上 (图 7(a)); 水通量均比原始模型 Type 1 高 (图 7(b)), 优化纳米孔结构既能保证高选择性, 也能提高水通量, Type 3 蘑菇形纳米孔达到了  $16232 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  超高水通量. 综上所述, 扩大内层 GC 膜上纳米孔的直径虽然使得极少部分盐离子通过了纳米孔, 降低了截留率; 但是极大地促进了反渗透过程中更多的水分子通过纳米孔, 显著地提升了水通量.

对比发现最内层 GC 膜的孔径变化对水通量的提升最显著, 所以进一步分析最内层 GC 膜纳米孔直径对反渗透特性的影响. 在图 8(a) 中离子截留率随着最内层 GC 膜上的纳米孔直径增大而变小, Type 1—3 的离子截留率均在 80%—100%. 根据时间筛选的原理,  $\omega = 100 \text{ rad/ns}$  时, 由  $t_c = d/v_s$  可得  $v_s = 445 \text{ nm/ns}$ , 当  $d$  为 2, 2.5 和 3 nm 时,  $t_c$  最大值分别为 4.50, 5.62 和 6.74 ps. 对于钠离子来说 (水合离子中水分子数平均为 20 个),

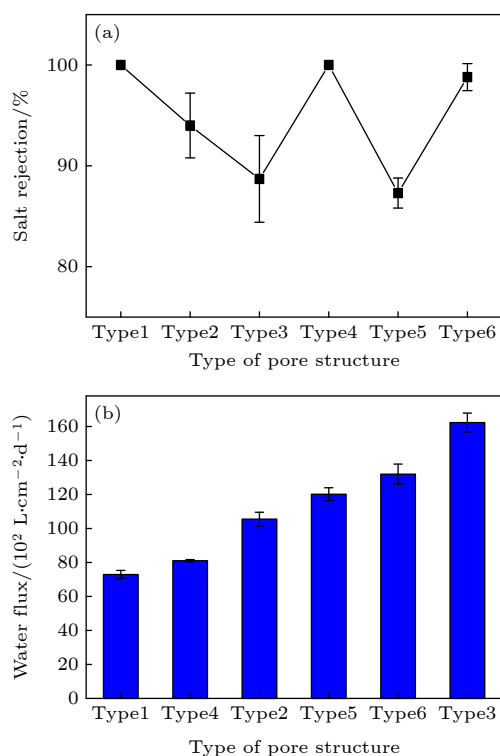


图 7 角速度为 100 rad/ns 时, 不同纳米孔结构 (a) 离子截留率; (b) 水通量

Fig. 7. At angular velocity of 100 rad/ns, different nanopore structures: (a) Salt rejection; (b) water flux.

$t_p = \sqrt{\frac{8\delta_p m_i}{P_f \pi d_i^2}}$  (其  $m_i = 6.362 \times 10^{-22} \text{ g}$ ;  $d_i = 1.2 \text{ nm}$ ;  $P_f = 15.35 \text{ MPa}$ ;  $\delta_p = 1.02 \text{ nm}$ ), 当最内层 GC 膜上的纳米孔径变大时,  $t_p = 8.65 \text{ ps}$ , 仍然满足  $t_p > t_c$ , 对离子截留率的影响很小. 水通量的影响曲线如图 8(b) 所示, 随着最内层 GC 膜上的纳米孔直径变大, 水通量明显增大, Type 3 反渗透模型在转速为 180 rad/ns 时, 达到  $20029 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  的超高水通量. 对于水分子,  $t_p = \sqrt{\frac{8\delta_p m_w}{P_f \pi d_w^2}}$  (其中  $m_w = 2.99 \times 10^{-23} \text{ g}$ ,  $d_w = 0.4 \text{ nm}$ ), 水分子刚进入纳米孔时基本就能保证其通过纳米孔, 当内层纳米孔径变大后, 此时  $\delta_p = 0.34 \text{ nm}$ , 满足  $t_{p1} = 3.24 \text{ ps} < t_c$ , 故而最内层 GC 膜上的纳米孔直径变大促进了水通量的快速提升.

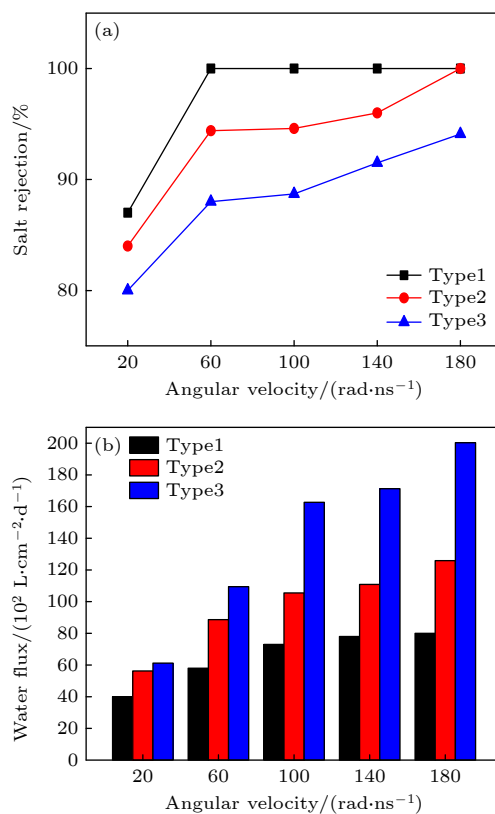


图 8 最内层 GC 膜纳米孔直径对 (a) 盐离子截留率和 (b) 水通量的影响

Fig. 8. Influence of pore diameter on (a) salt rejection and (b) water flux of innermost GC membrane.

综合考虑 GC 膜纳米孔结构、GC 膜厚度和 GC 膜角速度这三种因素对滤盐效益的影响, 对本文中所涉及不同模型的滤盐效益进行对比 (图 9). 单层 GC 膜的水通量均大于  $10000 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , 而三层 GC 膜的离子截留率都高于 85%. 优化三层 GC



膜上的纳米孔结构显著提高了滤盐效益, 其 Type 3 在角速度高于 60 rad/ns 时均能达到 80% 以上的离子截留率和 10000 L·cm<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> 以上的超高水通量. 理论上水通量与 RO 膜厚度一般成反比, 但本研究中在相同运行条件下三层 GC 膜比单层 GC 膜具有更高的水通量. 在 Zhang 等 [31] 关于时间筛选的研究中可知, 孔隙率的增大可以提升水通量; 在本文中, 通过基于界面滑移时间差的分析可得, 最内层 GC 膜上的纳米孔直径变大可以快速提升水通量. 所以最内层 GC 膜上的纳米孔尺寸增大是在界面滑移时间差和孔隙率增大两个方面共同促进水通量的上升, 而对于盐离子, 针对界面滑移时间差的理论分析而言, 外侧的 GC 膜对其仍具有选择作用, 因此仍然可以达到高离子截留率.

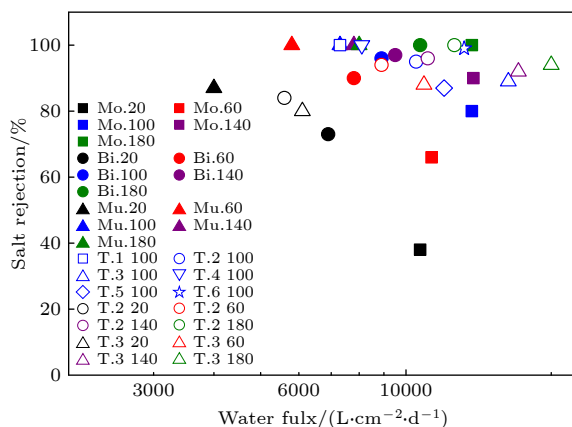


图 9 滤盐效益对比图 (Mo, Bi, Mu. 分别表示单层、双层和三层 GC 膜; T.1—T.6 分别代表六种不同的纳米孔结构; 黑色、红色、蓝色、紫色、绿色分别对应的角速度是 20, 60, 100, 140 和 180 rad/ns)

Fig. 9. Comparison chart of salt filtration efficiency. (Mo., Bi. and Mu. represent single-layer, double-layer and three-layer GC membrane respectively; T.1—T.6 respectively represent six different nanopore structures; black, red, blue, purple, and green correspond to angular velocities of 20, 60, 100, 140 and 180 rad/ns respectively).

首先对比了本文研究过程中 RO 膜的最优滤盐效益, 再将其与以往研究的 RO 膜最优滤盐效益进行对比 (如图 10). 传统复合薄膜 (thin-film composite, TFC) 能完全截留离子并达到 0.24 L·cm<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup> [33] 的水通量; 纳米多孔石墨烯与 TFC 相比具有更高的水通量 [34], 在 NaCl 溶液中 GNM/SWNT 膜 [15] 能达到 90% 的选择性, 同时渗透性比 TFC 高出 1 个数量级; 将 MoS<sub>2</sub> 膜层叠形成间距为 0.9 nm 复杂的水通道后, 表现出优于 GNM/SWNT 膜的渗透性 [35]. 功能化石墨烯膜能达到完全排盐的目标

(随孔径增大而减小), 而且有 18.85 L·cm<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup> 的水通量 [21]; 单壁 (7, 7)CNT 具有 95% 的离子截留率, 其水通量略高于功能化石墨烯膜 [30]; 柱状石墨烯 RO 膜排盐率为 88.9%, 也具有 56.15 L·cm<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup> 的水通量 [36]; 氢化多孔石墨烯能在 93% 的高选择性下, 达到 210 L·cm<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup> 的水通量 [26]. 选取本文中离子截留率在 80%—100% 的数据进行对比 (图 10), 水通量均在 270—1282 L·cm<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>, 优于以往研究的 RO 膜的滤盐效益.

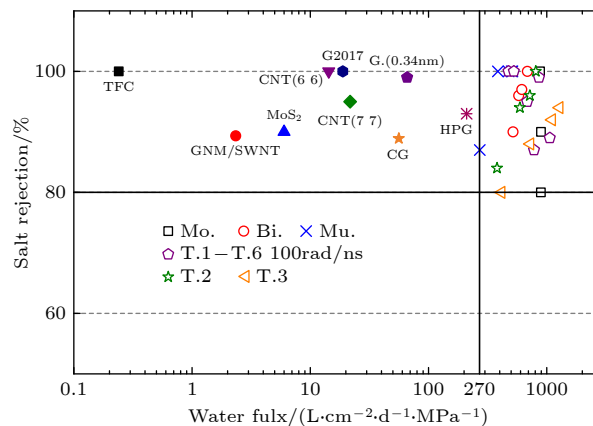


图 10 与其他性能优良的 RO 膜的渗透性和盐排斥性比较 (包括商用薄膜复合 (TFC)RO 膜、纳米多孔石墨烯膜 G2017、石墨烯-CNT (GNM/SWNT) 混合膜、MoS<sub>2</sub> 膜、不同尺寸的 CNTs、柱状石墨烯 (Columnar graphene, CG)、氢化多孔石墨烯膜 (Hydrogenated porous graphene, HPG); 标号表中表示的单层、双层、三层 GC 膜和不同孔结构 T1—T6 给出的数据)

Fig. 10. Comparison of permeability and selectivity with other excellent RO membranes (including commercial film composite (TFC) RO membrane, nanopore graphene membrane G2017, graphene-CNT (GNM/SWNT) hybrid membrane, MoS<sub>2</sub> membrane, CNTs of different sizes, Columnar graphene (CG), Hydrogenated porous graphene (HPG); In this work, single, double, triple GC membranes and different nanopore structures T1—T6 represented in the label table and given the best data).

## 4 结 论

本文采用 MD 方法对多孔石墨烯 RO 膜时间维度反渗透机理进行了研究, 揭示了多孔石墨烯 RO 膜的界面滑移速度和膜厚度对盐水反渗透特性的影响规律, 不仅进一步验证了时间维度上的滤盐机理, 同时也打破了水通量与膜厚度成反比的规律. 随着界面滑移速度的增大, 多孔石墨烯 RO 膜的水通量先增大后降低, 而离子截留率增大; 随着膜厚度的增加, 多孔石墨烯 RO 膜的水通量降低, 而离



子截留率增加; 考虑到优先保证高选择性, 对三层多孔石墨烯 RO 膜的纳米孔结构进行梯度化设计, 优化后的孔保证了高离子截留率, 而且水通量均得到了提升; 对比发现最内层 GC 膜纳米孔 (Type 1—3) 直径对水通量的影响最为显著, 分析可得随着纳米孔直径变大, 水通量快速上升, 其中 Type 3 在高离子截留率下可达到  $20029 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  的高水通量, 较初始孔结构增长率高达 150.36%, 说明了这种新型的 RO 膜孔结构设计极大的提升了滤盐效率. 在高离子截留率的区间 (80%—100%), 本文中带有 Type 3 纳米孔的 RO 膜水通量远远高于其他类型 RO 膜, 石墨烯 RO 膜优化的孔结构进一步提高了选择性和渗透性; GC 的界面滑移和三层 RO 膜较单层膜可以缓解浓差极化. 本文中阐明并验证的时间筛选原理突破了传统亚纳米通道尺寸的限制, 打破了水通量和离子截留率的平衡; 创新地设计了纳米孔结构, 打破了 RO 膜厚度与水通量成反比的一般规律. 本文研究结果可以为大尺度海水淡化装备的设计与制造提供重要理论依据.

## 参考文献

- [1] Homaeigohar S, Elbahri M 2017 *NPG Asia Mater.* **9** e427
- [2] Boretti A, Al-Zubaidy S, Vaclavikova M, Al-Abri M, Castelletto S, Mikhalovsky S 2018 *NPJ Clean Water* **5** 1
- [3] Amy G, Ghaffour N, Li Z Y, Francis L, Linares R V, Missimer T, Lattemann S 2017 *Desalination* **401** 16
- [4] Liu G P, Jin W Q, Xu N P 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5016
- [5] Sun C Z, Liu M, Bai B F 2019 *Carbon* **153** 481
- [6] Seo D H, Pineda S, Woo Y C, Xie M, Murdock A T, Ang E Y M, Jiao Y L, Park M J, Lim S I, Lawn M, Borghi F F, Han Z J, Gray S, Millar G, Du A J, Shon H K, Ng T Y, Ostrikov K K 2018 *Nat. Commun.* **9** 683
- [7] Choi K, Droudian A, Wyss R M, Schlichting K P, Park H G 2018 *Sci. Adv.* **4** eaau0476
- [8] Hong S, Constans C, Surmani M M V, Seow Y C, Guevara C J A, Garaj S 2017 *Nano Lett.* **17** 728
- [9] You Y, Sahajwalla V, Yoshimura M, Joshi R K 2016 *Nanoscale* **8** 117
- [10] Mi B X 2019 *Science* **364** 1033
- [11] Abraham J, Vasu K S, Williams C D, Gopinadhan K, Su Y, Cherian C T, Dix J, Prestat E, Haigh S J, Grigorieva I V, Carbone P, Geim A K, Nair R R 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 546
- [12] Zhang M C, Guan K C, Ji Y F, Liu G P, Jin W Q, Xu N P 2019 *Nat. Commun.* **10** 1253
- [13] Gogotsi Y 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 621
- [14] Chen B, Jiang H F, Liu X, Hu X J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 22826
- [15] Yang Y B, Yang X D, Liang L, Gao Y Y, Cheng H Y, Li X M, Zou M C, Cao A Y, Ma R Z, Yuan Q, Duan X F 2019 *Science* **364** 1057
- [16] McGinnis R L, Reimund K, Ren J, Xia L L, Chowdhury M R, Sun X H, Abril M, Moon J D, Merrick M M, Park J, Stevens K A, McCutcheon J R, Freeman B D 2018 *Sci. Adv.* **4** e1700938
- [17] Chen X F, Zhu Y B, Yu H, Liu J Z, Easton C D, Wang Z Y, Hu Y X, Xie Z L, Wu H A, Zhang X W, Li D, Wang H T 2021 *J. Membrane Sci.* **621** 118934
- [18] Qi H, Zhang Z Y, Li Z W, Nan H Y, Bi K D, Chen Y F 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 507
- [19] Esfandiar A, Radha B, Wang F C, Yang Q, Hu S, Garaj S, Nair R R, Geim A K, Gopinadhan K 2017 *Science* **358** 511
- [20] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, Kravets V G, Su Y, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K, Nair R R 2014 *Science* **343** 752
- [21] Wang Y H, He Z J, Gupta K M, Shi Q, Lu R F 2017 *Carbon* **116** 120
- [22] Morelos-Gomez A, Cruz-Silva R, Muramatsu H, Ortiz-Medina J, Araki T, Fukuyo T, Tejima S, Takeuchi K, Hayashi T, Terrones M, Endo M 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1083
- [23] Mahmoud K A, Mansoor B, Mansour A, Khraisheh M 2015 *Desalination* **356** 208
- [24] Sun C Z, Zhu S H, Liu M C, Shen S H, Bai B F 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7188
- [25] Sun C Z, Zhou R F, Bai B F 2020 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **36** 11911044 (in Chinese) [孙成珍, 周润峰, 白博峰 2020 物理化学学报 **36** 11911044]
- [26] 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]
- [27] Droudian A, Lokesh M, Youn S K, Park H G 2018 *J. Membrane Sci.* **567** 1
- [28] Tu Q S, Li T G, Deng A, Zhu K, Liu Y F, Li S F 2018 *Technology* **6** 36
- [29] Li T G, Tu Q S, Li S F 2019 *Desalination* **451** 182
- [30] Corry B 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 1427
- [31] Zhang Z Q, Li S F, Mi B X, Wang J B, Ding J N 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba9471
- [32] Li W, Wang W, Zheng X, Dong Z, Yan Y, Zhang J 2017 *Comput. Mater. Sci.* **136** 60
- [33] Werber J R, Osuji C O, Elimelech M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 1
- [34] Qin Y Z, Hu Y Y, Koehler S, Cai L H, Wen J J, Tan X J, Xu W L, Sheng Q, Hou X, Xue J M, Yu M, Weitz D 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 9239
- [35] Wang Z Y, Tu Q S, Zheng S X, Urban J J, Li S F, Mi B X 2017 *Nano Lett.* **17** 7289
- [36] Zhang Z C, Liu Z, Wang M N, Zhang F J, Zhang Z Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 098201 (in Chinese) [张泽程, 刘珍, 王孟妮, 张福建, 张忠强 2021 物理学报 **70** 098201]

# Temporal reverse osmotic salt filtration mechanism of multi-layered porous graphene<sup>\*</sup>

Wang Meng-Ni<sup>1)</sup>   Liu Zhen<sup>2)</sup>   Gu Hao<sup>1)</sup>   Zhang Fu-Jian<sup>1)</sup>

Zhang Zhong-Qiang<sup>1)3)†</sup>   Ding Jian-Ning<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 212013, China*)

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

( Received 10 December 2021; revised manuscript received 1 March 2022 )

## Abstract

Reverse osmosis (RO) technology is currently the most progressive, energy-saving and efficient membrane separation technology. Meanwhile, graphene becomes a promising candidate for fabricating the RO membranes in water desalination due to its high salt rejection and water flux. The concept of “temporal selectivity” is first proposed in our previous work in terms of the time difference between the penetration time of an ion passing through the pore and the tangential slipping time for the ion sliding across the pore. Nevertheless, the temporal selectivity mechanism of multilayered graphene membrane remains ambiguous. In this paper, the RO process of saltwater through porous graphene column RO membrane is studied by using molecular dynamics (MD) simulations method, and the effects of rotating angular velocity and the thickness of RO membrane on desalination performance of seawater are considered first. The MD results show that the salt rejection increases with the rotation speed of porous membrane increasing while the water flux initially increases and then decreases. Meanwhile, the interfacial slip velocity increases linearly with angular velocity increasing. On the other hand, the increasing thickness of porous graphene membrane can enhance the selectivity and reduce the permeability of water molecules. As expected, the tri-layered porous graphene RO membrane can achieve high salt rejection at low interfacial slip velocity. In order to ensure high selectivity and energy conservation and efficient, the pore structure of the porous graphene RO membrane is optimized. The results show that the optimized nanopores can increase the water flux significantly, whereas the salt rejection is not changed appreciably. It is found that the pore size of the innermost layer membrane near the feed region has the most significant effect on the water flux. The water flux increases sharply with the increase of pore diameter and the salt rejection remains totally higher than 80%. Moreover, the RO membrane with a special Type 3 structure exhibits excellent performance in seawater desalination, specifically, the ultrahigh water flux reaches 20029 L·cm<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> and the super salt rejection arrives at 94%. The research results further clarify and verify the mechanism of the temporal selectivity in RO process, and improve the water flux under the condition of the same membrane thickness by designing gradient hole. The findings can conduce to the in-depth theoretical understanding of porous graphene-based membranes and designing and developing the large-scale seawater desalination devices and water filtration equipment.

**Keywords:** reverse osmosis, porous graphene, temporal selectivity, interfacial slip velocity, molecular dynamics

**PACS:** 82.39.Wj, 02.70.Ns, 68.65.Pq

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212283

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

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

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [dingjn@ujs.edu.cn](mailto:dingjn@ujs.edu.cn)