

## 冠醚石墨烷对氦气分离性能的理论研究\*

佟赞<sup>1)</sup> 杨银利<sup>1)</sup> 徐晶<sup>1)†</sup> 刘伟<sup>1)‡</sup> 陈亮<sup>2)1)</sup><sup>1)</sup> (浙江农林大学光机电工程学院, 杭州 311300)<sup>2)</sup> (宁波大学物理科学与技术学院, 宁波 315211)

(2022 年 11 月 15 日收到; 2022 年 12 月 2 日收到修改稿)

氦气 (He) 在众多科学和工业领域中都具有非常广泛的应用, He 资源的短缺和需求的不断增长使得 He 分离具有极其重要的意义. 石墨烷合成简单、晶体结构稳定, 是一种用于构建气体分离膜的潜在理想二维材料. 本文通过第一性原理计算, 对四种具有不同尺寸冠醚孔的石墨烷膜 (crown ether graphane- $n$ , CG- $n$ ,  $n = 3, 4, 5, 6$ ) 的 He 分离性能进行了研究. 计算结果表明, 四种冠醚石墨烷结构都具有较高的热力学、化学稳定性, 并且 CG-5 和 CG-6 具有合适的孔径, 可用于 He 的有效筛分. 在 11 种气体分子 (He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>) 中, He 最容易通过 CG- $n$  膜, 其能垒分别为 4.55, 1.05, 0.53 和 0.01 eV. 据我们所知, He 通过 CG-6 的能垒是迄今为止报道的最低值, 将可显著地提升 He 的分离效率. 基于阿伦尼乌斯方程的选择性计算结果表明, CG-5 在较宽的温度范围内 (0—600 K) 都表现出优异的 He 选择性 (相对于其他 10 种气体), 而 CG-6 由于冠醚环孔径较大, 仅相对于部分气体分子具有较好的 He 选择性. 本研究同时分析了膜孔径大小、气体分子动力学直径和气体分子类型对冠醚石墨烷膜的 He 分离性能影响的协同机制. 因此, 孔径合适的冠醚石墨烷膜 (CG-5 和 CG-6) 是一类潜在的选择性高、性能优异的 He 分离膜.

**关键词:** 冠醚, 石墨烷, 膜分离, 密度泛函理论计算, 氦气**PACS:** 82.39.Wj, 81.05.Rm, 31.15.A-**DOI:** 10.7498/aps.72.20222183

## 1 引言

氦气 (He) 是一种高导热率、低溶解度和低密度的单原子惰性气体, 具有所有元素中最低的沸点 (−268.93 °C) 和熔点 (−272.20 °C)<sup>[1,2]</sup>. 凭借这些内在特性, He 被广泛地应用于医疗、核能、航天工业、光电子产品生产、超导实验等多个高科技领域中<sup>[3–5]</sup>. 然而大气中的 He 资源非常有限, 用于科学和工业领域的 He 通常需从富氦天然气中分离出来. 目前从天然气中分离 He 的技术主要有膜分离、变压吸附和低温蒸馏等<sup>[6,7]</sup>. He(2.6 Å) 与天然

气中的其他成分 (例如 CH<sub>4</sub> 为 3.8 Å, N<sub>2</sub> 为 3.64 Å) 之间的动力学直径具有较大差异, 因此成本低、操作简单的膜分离技术<sup>[8]</sup> 已经成为如今 He 筛分研究中最普遍采用的技术之一<sup>[7,9]</sup>. 当前寻找合适的膜材料用于 He 的分离一直是现阶段研究的热点, 同时也是难点.

二维单层多孔材料, 凭借其单原子层厚度、优异的机械稳定性和合适的孔径等优点, 成为近年来 He 分离膜材料研究中最具有潜力的候选材料, 已经引起了实验和理论方面的广泛关注<sup>[3,10–15]</sup>. Schrier<sup>[12]</sup> 最早提出多孔石墨烯膜可用于 He 分离, 随后多种新型的多孔二维材料被发现具有良好的

\* 浙江省自然科学基金 (批准号: LQ20B030002)、国家自然科学基金 (批准号: 12075211, 11975206, 11875236, 12074341) 和浙江农林大学科研基金 (批准号: 2019FR005, 2019FR006) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jingxu@zafu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: weiliu@zafu.edu.cn

He 分离性能, 包括  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_2\text{O}$ , N 修饰的多孔石墨烯、多孔硅烯等<sup>[16–20]</sup>. 其中 He 通过  $g\text{-C}_2\text{O}$  膜的能垒是目前研究中最小的, 仅为 0.04 eV<sup>[21]</sup>. 在气体分离的研究中, 人们发现膜孔径的大小对气体分离性能的影响占据主导地位<sup>[3,4,22–24]</sup>. 例如 Hu 等<sup>[25]</sup>在对具有三种不同缺陷 (585, 555 和 777) 的硅烯的研究中发现, He 通过具有大孔径 585 双空位缺陷硅烯的能垒最低 (0.33 eV). Wei 等<sup>[6]</sup>设计了三种不同孔径的多孔石墨烯膜 (porous graphene, PG), 发现其中具有较大孔径的 6N-PG 表现出优秀的 He 渗透率, 可以有效地提高 He 的分离效率. 膜孔径的大小不仅会影响膜材料的 He 通过性, 同时也会影响膜材料的 He 选择性. 因此, 寻找机械稳定的膜材料, 探索膜孔径等因素对 He 分离性能的影响, 设计具有高稳定性、高 He 通过性、高 He 选择性的膜材料在 He 分离研究中是非常重要的.

石墨烷是完全氢化的石墨烯, 具有合成简单、晶体结构稳定等优点, 是一种用于构建气体分离膜的潜在理想二维材料<sup>[26–28]</sup>. 最近 Guo 等<sup>[29]</sup>设计并报道了一系列多孔石墨烷二维单层材料, 该类材料具有均匀分布的周期性冠醚孔, 孔径范围为 2.7—5.7 Å, 其中部分结构的孔径尺寸比 He 的动力学直径 (2.6 Å) 大很多, 且和一些已经成功用于 He 分离的二维多孔材料的孔径近似. 更重要的是, 分子动力学模拟表明该系列材料在 1000 K 高温时仍然可以保持它的结构完整性, 这表明该系列材料具有非常好的热力学稳定性. 因此推测含有冠醚孔的石墨烷材料可能是一种潜在的 He 分离膜材料. 为了验证该猜想, 本文以石墨烷为基底, 构建了四种含有不同尺寸冠醚孔的石墨烷, 并采用第一性原理计算对其 He 分离性能进行了研究. 首先, 计算了 11 种气体分子 (He, Ne, Ar,  $\text{H}_2$ , CO, NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  和  $\text{CH}_4$ ) 通过含不同尺寸冠醚孔的石墨烷膜的能垒, 并对造成能垒差异的原因及影响因素进行研究. 其次, 计算了不同温度下气体分子通过膜的扩散速率以及膜的 He 选择性 (相对于其他 10 种气体), 最终筛选出可用于 He 分离的冠醚石墨烷膜.

## 2 计算方法

采用密度泛函理论 (DFT) 进行冠醚石墨烷单层结构的优化和能量计算、气体分子通过膜的能垒计算以及电子密度等值面的分析. 所有计算在

VASP (Vienna *ab initio* simulation package)<sup>[30]</sup> 程序包下完成. 采用投影缀加波 (PAW)<sup>[31]</sup> 方法描述离子-电子相互作用, 广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函<sup>[32]</sup> 用来描述交换相关作用, Grimme's (DFT-D3) 方法<sup>[33]</sup> 用来进行范德瓦耳斯相互作用的校正. 能量和力的收敛标准分别为  $1 \times 10^{-5}$  eV 和  $-0.01$  eV/Å, 截断能为 550 eV. 采用 Monkhorst-Pack 撒点方法<sup>[34]</sup> 对第一布里渊区进行采样, 并使  $K$  点密度小于  $2\pi \times 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ .  $z$  方向采用 20 Å 的真空空间来避免相邻结构之间的相互作用. 气体分子通过 CG- $n$  的最低能量路径采用 CI-NEB (climbing image nudged elastic band) 方法<sup>[35]</sup> 进行计算.

## 3 结果和讨论

本工作中, 选择石墨烷最稳定的椅式构型作为基底, 在石墨烷的  $5 \times 5 \times 1$  超胞中构建了四种具有不同氧原子数的含冠醚孔单层石墨烷. 这些结构被命名为冠醚石墨烷- $n$  (crown ether graphane- $n$ , CG- $n$ ,  $n = 3, 4, 5, 6$ ), 其中  $n$  表示每个原胞中氧原子的数量. 图 1 是使用密度泛函理论优化得到的四种 CG- $n$  的结构, 分别包含了 3, 4, 5, 6 个氧原子. CG- $n$  中的冠醚孔是通过去除碳原子和与其相连的氢原子得到空位缺陷, 然后用氧原子取代空位缺陷周围含有悬挂键的碳原子来构建的. 它可以看成由多个氧原子构成的多边形, 选择相对的氧原子的距离作为孔径的大小, CG- $n$  的孔径大小依次为 2.74, 4.03, 4.08 和 5.75 Å. 其中, CG-5 的冠醚孔形状为对称性相对较低的五边形. 由于石墨烷中碳原子的杂化状态全部是  $\text{sp}^3$  杂化, C—C 键不在一个平面内, 所以这些冠醚孔的尺寸比以石墨烯为基底构建的冠醚孔的尺寸稍大. DFT 的计算结果表明, CG- $n$  中冠醚孔边缘的 C—C 和 C—O 键长的范围分别为 1.52—1.54 Å 和 1.43—1.54 Å, O—C—C 和 C—O—C 键角的范围分别为  $109.5^\circ$ — $113.6^\circ$  和  $111.0^\circ$ — $113.3^\circ$ . 这些结构参数与之前文献报道的结果相符合<sup>[29]</sup>, 证明了我们计算的可靠性.

为了评估 CG- $n$  结构的热力学稳定性, 对其内聚能进行了计算, 计算公式如下:

$$E_{\text{coh}} = \frac{n_{\text{c}}E_{\text{c}} + n_{\text{o}}E_{\text{o}} + n_{\text{H}}E_{\text{H}} - E_{\text{CG-}n}}{n_{\text{c}} + n_{\text{o}} + n_{\text{H}}}, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{c}}$ ,  $E_{\text{o}}$ ,  $E_{\text{H}}$ ,  $E_{\text{CG-}n}$  分别是单个碳原子、单个氧

原子、单个氢原子的能量和 CG- $n$  的能量;  $n_c$ ,  $n_o$ ,  $n_H$  分别代表了碳原子、氧原子、氢原子的数量. DFT 计算结果表明, CG- $n$  膜的内聚能处于 6.37—6.40 eV/atom 的范围内, 明显高于已用于气体筛分的硅烯的内聚能 (3.71 eV/atom)<sup>[36]</sup>. 因此 CG- $n$  结构具有足够的热力学稳定性, 可以用于气体分离膜材料.

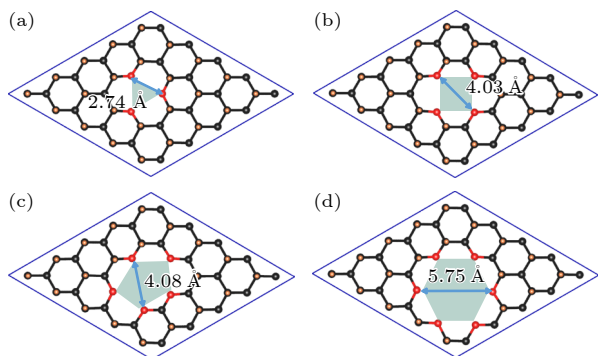


图 1 CG- $n$  的优化结构和孔径值 (单位: Å) (a) CG-3; (b) CG-4; (c) CG-5; (d) CG-6. 黑色、红色和橙色的球分别代表碳原子、氧原子和氢原子

Fig. 1. Optimized structures and pore size (unit: Å) of CG- $n$ : (a) CG-3; (b) CG-4; (c) CG-5; (d) CG-6. The black, red, and orange balls represent carbon, oxygen, and hydrogen atoms, respectively.

为了探索四种 CG- $n$  膜的 He 分离性能, 采用 CI-NEB 法计算了 11 种气体分子 (He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>) 通过各 CG- $n$  膜的最低能量路径 (如图 2), 并根据路径中气体分子吸附在 CG- $n$  上的稳态结构和穿过 CG- $n$  膜时的过渡态结构的能量计算出气体分子通过 CG- $n$  膜的能垒. 表 1 列出了气体分子稳定吸附时的吸附能和相应的吸附高度, 表 2 列出了各气体分子的动力学直径<sup>[37]</sup> 和通过 CG- $n$  膜时的能垒. 气体分子和 CG- $n$  之间的相互作用能的计算公式如下:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{gas+CG-}n} - E_{\text{gas}} - E_{\text{CG-}n}, \quad (2)$$

其中  $E_{\text{gas}}$ ,  $E_{\text{CG-}n}$ ,  $E_{\text{gas+CG-}n}$  分别代表气体分子的能量、CG- $n$  的能量、气体分子稳定吸附在 CG- $n$  上的能量. 能垒的计算公式如下:

$$E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{SS}}, \quad (3)$$

其中  $E_{\text{TS}}$  和  $E_{\text{SS}}$  分别是过渡态结构、稳态结构中气体分子与 CG- $n$  膜的相互作用能.

在 44 个计算体系中, 大部分气体分子均可通过 CG- $n$  膜. 由于过大的分子动力学直径, 六种气体分子 CO, NO, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 不能通过 CG-3 膜, SO<sub>2</sub> 分子不能稳定通过 CG-4 膜. 如

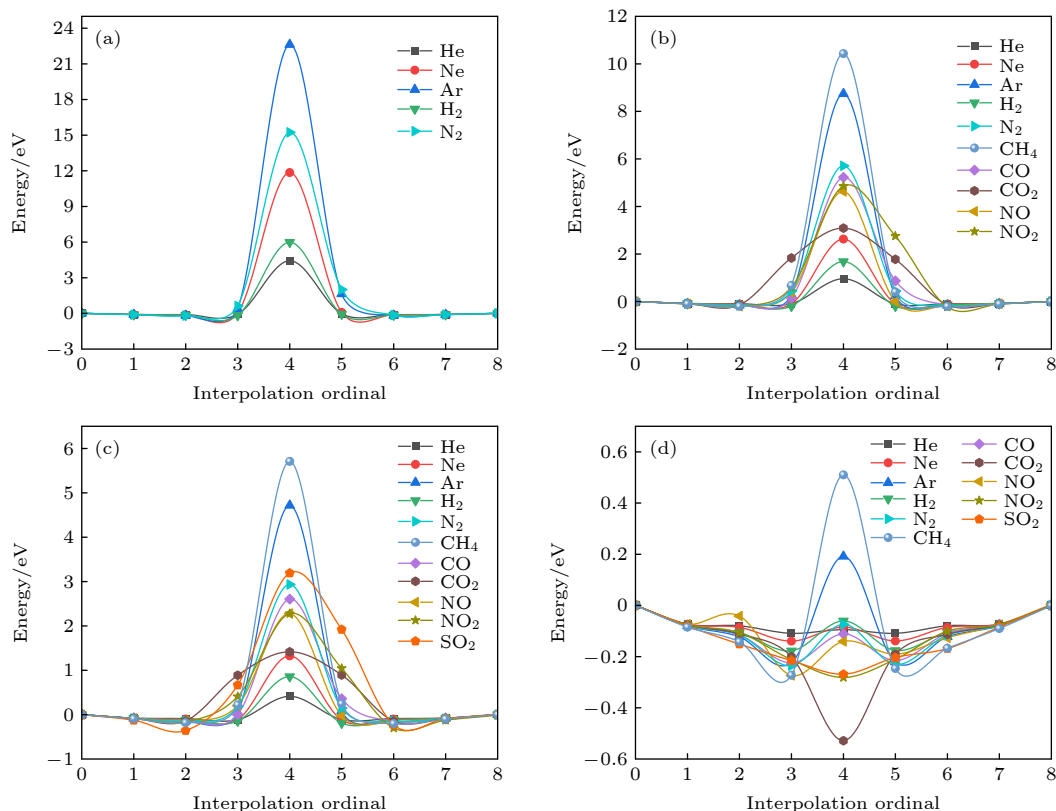


图 2 气体分子通过 CG- $n$  膜的最低能量路径 (a) CG-3; (b) CG-4; (c) CG-5; (d) CG-6

Fig. 2. The minimum energy paths of gas molecules passing through CG- $n$  membranes: (a) CG-3; (b) CG-4; (c) CG-5; (d) CG-6.

表 1 气体分子在 CG- $n$  上稳定吸附时的吸附能  $E_{\text{ad}}$  和吸附高度  $H$ Table 1. Adsorption energies  $E_{\text{ad}}$  and the adsorption heights  $H$  of gas molecules adsorbed stably on CG- $n$ .

	CG-3		CG-4		CG-5		CG-6	
	$E_{\text{ad}}/\text{eV}$	$H/\text{\AA}$	$E_{\text{ad}}/\text{eV}$	$H/\text{\AA}$	$E_{\text{ad}}/\text{eV}$	$H/\text{\AA}$	$E_{\text{ad}}/\text{eV}$	$H/\text{\AA}$
He	-0.15	2.89	-0.10	2.00	-0.12	2.40	-0.11	2.00
Ne	-0.22	3.11	-0.17	2.82	-0.11	2.00	-0.14	2.00
Ar	-0.18	4.00	-0.16	4.00	-0.15	4.00	-0.22	2.00
CH <sub>4</sub>	—	—	-0.37	2.40	-0.36	2.30	-0.29	1.79
H <sub>2</sub>	-0.24	2.70	-0.23	2.50	-0.14	2.00	-0.18	2.00
CO <sub>2</sub>	—	—	-0.15	3.70	-0.15	3.70	-0.53	0.00
NO	—	—	-0.49	2.90	-0.22	3.10	-0.27	1.80
CO	—	—	-0.25	3.00	-0.23	2.90	-0.22	2.00
N <sub>2</sub>	-0.33	3.10	-0.24	3.20	-0.22	3.10	-0.24	1.90
NO <sub>2</sub>	—	—	-0.40	3.10	-0.11	3.60	-0.29	0.00
SO <sub>2</sub>	—	—	—	—	-0.20	3.60	-0.27	0.00

表 1 所列, 能够通过 CG- $n$  膜的气体分子在 CG- $n$  膜上稳定吸附时的吸附能处在  $-0.10 \sim -0.53$  eV 的范围内. 稳定吸附时, 大部分情况下气体分子是吸附在距离 CG- $n$  膜平面  $1.79 \sim 4.00$  Å 以上的位置, 而 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 三种气体分子则是吸附在 CG-6 的冠醚孔中心的位置, 即在冠醚孔中心处具有最低的相互作用能. 这些结果表明气体分子是通过弱范德瓦耳斯相互作用被物理吸附在 CG- $n$  膜上, 并且, 这四种冠醚石墨烷膜对气体分子保持化学惰性.

从图 2(a) 可看出, 对于孔径最小的 CG-3 膜 (2.74 Å), 只有 5 种目标分子能通过, 分别为 He, Ne, Ar, H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>, 其能垒从小到大依次为 He (4.55 eV), H<sub>2</sub> (6.23 eV), Ne (12.07 eV), N<sub>2</sub> (15.56 eV), Ar (22.80 eV). 如表 2 所列, 尽管 He 是这 5 种气体中最容易通过 CG-3 膜的, 但仍需要克服 4.55 eV 的能垒. 这主要是由于 CG-3 膜的孔径只有 2.74 Å, 气体通过时与冠醚孔周围的氧原子之间有较强的排斥作用, 从而产生高的能垒. 这也可通过气体分子通过 CG- $n$  膜时的静电势分析图来验证 (详见静电势分析部分的讨论内容). 因此, 基于我们的计算结果, CG-3 因为过高的能垒导致其并不具有良好的 He 分离能力.

气体分子通过 CG-4 膜的最低能量路径见图 2(b). 在 11 种气体中, 只有动力学直径最大的 SO<sub>2</sub> 分子无法稳定通过 CG-4 膜, 其余的 10 种气体均可通过 CG-4 膜. 从表 2 可以看出, 10 种气体通过 CG-4 膜的能垒从小到大依次为 He (1.05 eV), H<sub>2</sub> (1.91 eV), Ne (2.80 eV), CO<sub>2</sub> (3.45 eV), NO

(5.12 eV), NO<sub>2</sub> (5.42 eV), CO (5.48 eV), N<sub>2</sub> (5.95 eV), Ar (8.90 eV), CH<sub>4</sub> (10.81 eV). 可见, 对于 CG-4 膜, He 仍然是最易通过的. 同时发现, 相比于 CG-3, 所有气体通过 CG-4 膜的能垒均大大降低. 这主要是因为含有四个氧原子的 CG-4 中冠醚孔的孔径 (4.08 Å) 比 CG-3 更大, 且大于大多数气体分子的动力学直径, 气体分子通过时与 CG-4 冠醚孔之间的相互作用相对较弱, 更有利于气体分子的通过. 尽管 CG-4 表现出一定的 He 分离潜力, 但相对于以往的二维分离膜材料仍不具有优势.

表 2 气体分子的动力学直径 ( $D$ ) 和通过 CG- $n$  膜时的能垒  $E_{\text{barrier}}$ .  $D$  值来自文献 [37]Table 2. Kinetic diameters ( $D$ ) of the gas molecules, and energy barriers  $E_{\text{barrier}}$  for gas molecules passing through each CG- $n$  membrane.  $D$  values from literature [37].

	$D/\text{\AA}$	$E_{\text{barrier}}/\text{eV}$			
		CG-3	CG-4	CG-5	CG-6
He	2.60	4.55	1.05	0.53	0.01
Ne	2.82	12.07	2.80	1.44	0.05
Ar	3.54	22.80	8.90	4.86	0.42
CH <sub>4</sub>	3.80	—	10.81	6.07	0.80
H <sub>2</sub>	2.89	6.23	1.91	1.00	0.12
CO <sub>2</sub>	3.30	—	3.45	1.76	0.53
NO	3.17	—	5.12	2.50	0.10
CO	3.69	—	5.48	2.83	0.13
N <sub>2</sub>	3.64	15.56	5.95	3.15	0.16
NO <sub>2</sub>	—	—	5.42	2.15	0.29
SO <sub>2</sub>	4.12	—	—	3.40	0.27

CG-5 中冠醚孔的大小与 CG-4 相近, 但是五个氧原子形成的空位缺陷具有更大的孔洞空间, 更有利于气体分子的通过. CI-NEB 的计算结果表明



11 种气体分子均可以通过 CG-5 (见图 2(c)), 其能垒从小到大依次为 He (0.53 eV),  $H_2$  (1.00 eV), Ne (1.44 eV),  $CO_2$  (1.76 eV),  $NO_2$  (2.28 eV), NO (2.28 eV), CO (2.60 eV),  $N_2$  (2.94 eV),  $SO_2$  (3.19 eV), Ar (4.72 eV),  $CH_4$  (5.71 eV). 显然, 对于每种气体分子, 其通过 CG- $n$  中冠醚孔的能垒再一次大幅降低. 其中, 能垒最低的仍然是 He, 仅为 0.53 eV, 该数值与一些已知的 He 分离报道近似 [6,23,25,38]. 并且, 能垒第二低的  $H_2$  分子通过 CG-5 中冠醚孔的能垒仍比 He 的能垒高 0.47 eV. He 与其他气体分子在通过能垒上的巨大差异表明 He 在较温和的条件下即可通过 CG-5 膜, 而其他气体分子则因为相对较高的能垒而被阻挡, 这将显著提高 He 筛分时的选择性. 因此, CG-5 表现出相当大的 He 分离潜力.

图 2(d) 给出了气体分子通过 CG-6 的最低能量路径. CG-6 拥有由 6 个氧原子形成的六边形空位缺陷, 具有四种 CG- $n$  中最大的冠醚孔 (5.75 Å). 与 CG-5 一样, 11 种气体分子均可通过 CG-6 膜, 且均具有非常低的能垒, 其能垒从小到大依次为 He (0.01 eV), Ne (0.05 eV), NO (0.10 eV),  $H_2$  (0.12 eV), CO (0.13 eV),  $N_2$  (0.16 eV),  $SO_2$  (0.27 eV),  $NO_2$  (0.29 eV), Ar (0.42 eV),  $CO_2$  (0.53 eV),  $CH_4$  (0.80 eV). 需要说明的是, 对于  $SO_2$ ,  $NO_2$  和  $CO_2$  三种气体分子, 由于其最稳定的吸附位点在冠醚孔的中心, 因此, 这三种气体分子的能垒为脱附能垒, 即离开 CG-6 时所需要的能垒. 在这些气体分子中, He 仍然是最易通过 CG-6 的, 而且据我们所知, 其通过能垒 0.01 eV 是迄今为止报道的最低值. 此外, 其他多种气体分子也可以以较低的能垒通过 CG-6 膜, 这将可能对 He 筛分时的选择性产生不利影响, 但是 He 极低的通过能垒也将显著提高 He 的分离效率. 因此, CG-6 可用于 He 的有效分离, 同时, 对于以往的研究中具有较高分离能垒的大动力学直径气体分子, 比如 CO (0.13 eV) 和  $N_2$  (0.16 eV) 等, CG-6 膜也有望应用于这些气体分子的筛分领域.

气体分子通过 CG- $n$  膜的能垒受多种因素影响. 首先, 对于同种气体分子, CG- $n$  膜中冠醚孔的孔径尺寸对能垒有显著的影响. 较大的冠醚孔径可以削弱气体分子通过冠醚孔时受到的阻碍作用, 进而使能垒降低. 上述计算结果表明, 气体分子穿过 CG- $n$  膜的能垒随着 CG- $n$  膜孔径的增大而降低.

对于具有最小动力学直径的气体分子 He, 其通过四种 CG- $n$  的能垒分别为 4.16, 1.05, 0.53, 0.01 eV, 随着冠醚孔的增大, He 通过 CG- $n$  ( $n = 4, 5, 6$ ) 的能垒分别比通过 CG-3 时降低了 74.75%, 87.25%, 99.74%; 对于动力学直径更大的气体分子 Ar, 其能垒从 22.8 eV 分别降低至 8.90, 4.72, 0.42 eV, 最大降低幅度达到了 98.16%. 可见, CG- $n$  膜的孔径对气体通过膜的能垒具有决定性的影响. 此外, 对气体分子通过 CG- $n$  膜时的静电势等值面图进行了分析. 这里选取 CG-5 作为代表性体系在图 3 中展示其静电势等值面图, 其余体系见补充材料中的图 S1、图 S2 和图 S3 (online). 从静电势等值面图可以发现, 对于同种气体分子, 随着 CG- $n$  膜孔径的增大, 其与 CG- $n$  膜孔的电子重叠程度逐渐降低, 气体分子与冠醚孔边缘氧原子的相互作用逐渐减弱 (孔洞周围颜色深浅程度表示气体分子与孔洞上氧原子作用的强弱, 颜色越红表明两者间的相互作用越强), 进而导致气体分子通过 CG- $n$  时的能垒逐渐降低. 补充材料中的图 S4 (online) 是冠醚石墨烷 CG- $n$  和含冠醚孔石墨烯结构的静电势等值面图. 石墨烷中冠醚孔的静电势比石墨烯中冠醚孔的静电势更负, 并且石墨烷中冠醚孔边缘氧原子上的电子分布更加局域, 这都将更有利于气体分子通过冠醚石墨烷.

其次, 气体分子的动力学直径和气体分子的结构类型也会影响气体分子通过 CG- $n$  膜的能垒. 本工作所研究的 11 种气体分子可分为三种类型: 球形 (He, Ne, Ar,  $CH_4$ )、直线型 ( $H_2$ , NO,  $CO_2$ , CO,  $N_2$ ) 和 V 型 ( $NO_2$  和  $SO_2$ ). 计算结果表明, 同种类型的气体分子, 其动力学直径越大, 通过 CG- $n$  膜的能垒越高. 从图 3 静电势等值面图可以看出, 随着气体分子动力学直径的增大, 气体分子与 CG- $n$  膜之间的电子云重叠更加明显, 相互作用增强, 导致气体分子通过 CG- $n$  的能垒增加. 除了气体分子的动力学直径外, 气体分子的结构类型也会协同影响气体分子通过 CG- $n$  的能垒. 例如, Ar 分子的动力学直径小于 CO,  $N_2$  和  $SO_2$  的动力学直径, 直线型分子 (CO,  $N_2$ ) 和 V 型的分子 ( $SO_2$ ) 往往是竖着穿过冠醚孔洞, 因此, 球形分子 Ar 与冠醚孔的电子云重叠程度更大, 从而更难以通过 CG- $n$  膜. 最后, 气体分子与 CG- $n$  之间的氢键等相互作用也会影响气体分子通过 CG- $n$  膜的能垒. V 型气体分子  $SO_2$  的分子动力学直径要明显地大于球形气体

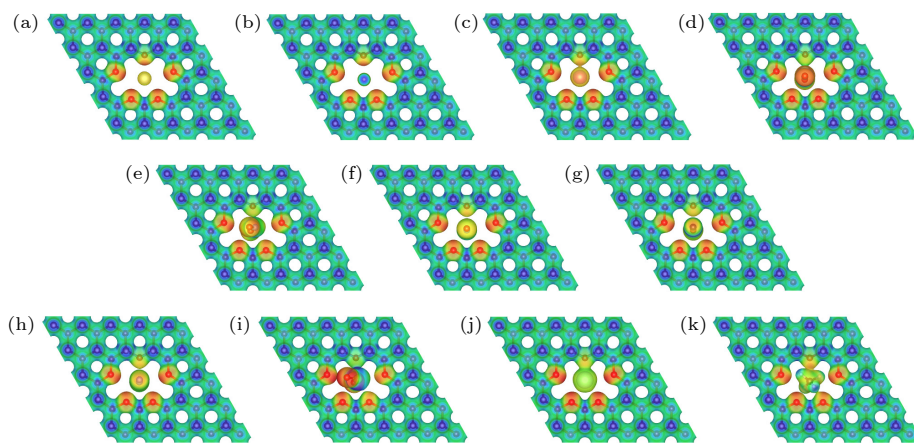


图 3 气体分子通过 CG-5 膜时的静电势等值面图 (a) He; (b) H<sub>2</sub>; (c) Ne; (d) CO<sub>2</sub>; (e) NO<sub>2</sub>; (f) NO; (g) CO; (h) N<sub>2</sub>; (i) SO<sub>2</sub>; (j) Ar; (k) CH<sub>4</sub>

Fig. 3. Electrostatic potential isosurfaces of (a) He, (b) H<sub>2</sub>, (c) Ne, (d) CO<sub>2</sub>, (e) NO<sub>2</sub>, (f) NO, (g) CO, (h) N<sub>2</sub>, (i) SO<sub>2</sub>, (j) Ar and (k) CH<sub>4</sub> molecules passing through CG-5 membrane.

分子 CH<sub>4</sub> 的分子动力学直径,但是由于 CH<sub>4</sub> 分子中的多个 H 原子会与冠醚孔周围的氧原子形成氢键,增加了气体分子与孔之间的相互作用,从而导致了更高的能垒.这与 CH<sub>4</sub> 具有非常高的吸附能的结果是一致的.综上,膜的孔径大小、气体分子的动力学直径、气体分子的类型以及气体分子与 CG-*n* 之间的氢键都对能垒起着协同的影响.

以上计算表明,He 通过 CG-5 和 CG-6 膜时具有较低能垒.接下来,将利用阿伦尼乌斯方程<sup>[39]</sup>来研究气体分离过程中 CG-5 和 CG-6 膜的 He 选择性(相对于其他 10 种气体),计算公式如下:

$$S_{\text{He/gas}} = \frac{r_{\text{He}}}{r_{\text{gas}}} = \frac{A_{\text{He}} \exp(-E_{\text{He}}/RT)}{A_{\text{gas}} \exp(-E_{\text{gas}}/RT)}, \quad (4)$$

其中  $r$  为气体分子的扩散速率,  $A$  为气体分子扩散前置因子(此处取常数  $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[40]</sup>,  $E$  为气体分子通过 CG-5/CG-6 膜时所需要克服的能垒,  $R$  为气体普适常数,此处取常数  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $T$  为气体分子通过 CG-5/CG-6 膜时的热力学温度(单位为 K).图 4 是气体分子通过 CG-5 和 CG-6 膜的扩散速率随温度变化(0—600 K)的曲线,以及气体筛分时 CG-5/CG-6 的 He 选择性(相对于其他 10 种气体)随温度变化的曲线.计算结果表明随着温度的升高,气体分子通过两种膜的扩散速率均逐渐增大.并且,值得注意的是,He 始终具有最高的扩散速率,这与上述计算的 He 通过 CG-5/CG-6 膜具有最低的能垒相对应.

从图 4(b) 和图 4(d) 可知,随着温度的升高,CG-5/CG-6 膜的 He 选择性(相对于其他 10 种气

体)逐渐降低.这主要是因为随着温度的升高,气体分子的动能会迅速增大,当超过所需要克服的能垒时,气体就会通过 CG-5/CG-6 膜,从而降低了对 He 的选择性.此外,CG-5 的 He 选择性明显优于 CG-6,这是因为我们研究的 11 种气体通过 CG-6 的能垒都很小且比较接近,从而降低了 CG-6 的 He 选择性.在特定的温度下,CG-5 的 He 选择性顺序为 He/H<sub>2</sub> > He/Ne > He/CO<sub>2</sub> > He/NO<sub>2</sub> > He/NO > He/CO > He/N<sub>2</sub> > He/SO<sub>2</sub> > He/Ar > He/CH<sub>4</sub>.表 3 为室温(300 K)下 CG-5/CG-6 膜以及已报道的其他多孔型膜材料对 He 的选择性.在该温度下,CG-5 的 He 选择性比 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>2</sub>O 等材料高 45.4—3.50×10<sup>64</sup> 倍<sup>[6,13,21,23,38,41]</sup>,比 CG-6 高 8.60×10<sup>11</sup>—3.05×10<sup>79</sup> 倍.显然,相比于其他多孔膜材料和 CG-6,CG-5 具有非常优异的 He 选择性(相对于其他 10 种气体).即使在温度达到 600 K 时,CG-5 最小的 He/H<sub>2</sub> 选择性仍然高达 8.48×10<sup>3</sup>.这表明 CG-5 膜在 0—600 K 的温度范围内都具有极高的 He 选择性(相对于其他 10 种气体分子).CG-6 中的冠醚环孔径较大,各气体通过该膜都具有较低的能垒,导致其 He 选择性较低,尤其是相对于 Ne 的 He 选择性,在室温 300 K 时仅为 4.66.但是 CG-6 的相对于其他另外 9 种气体的 He 选择性在 300 K 时最低为 29.6,已经基本达到了工业气体分离膜的最低可接受标准值<sup>[42]</sup>.考虑到 He 通过 CG-6 时极低的能垒可以有效地提高 He 分离效率,CG-6 也可用于特定条件下的 He 分离.

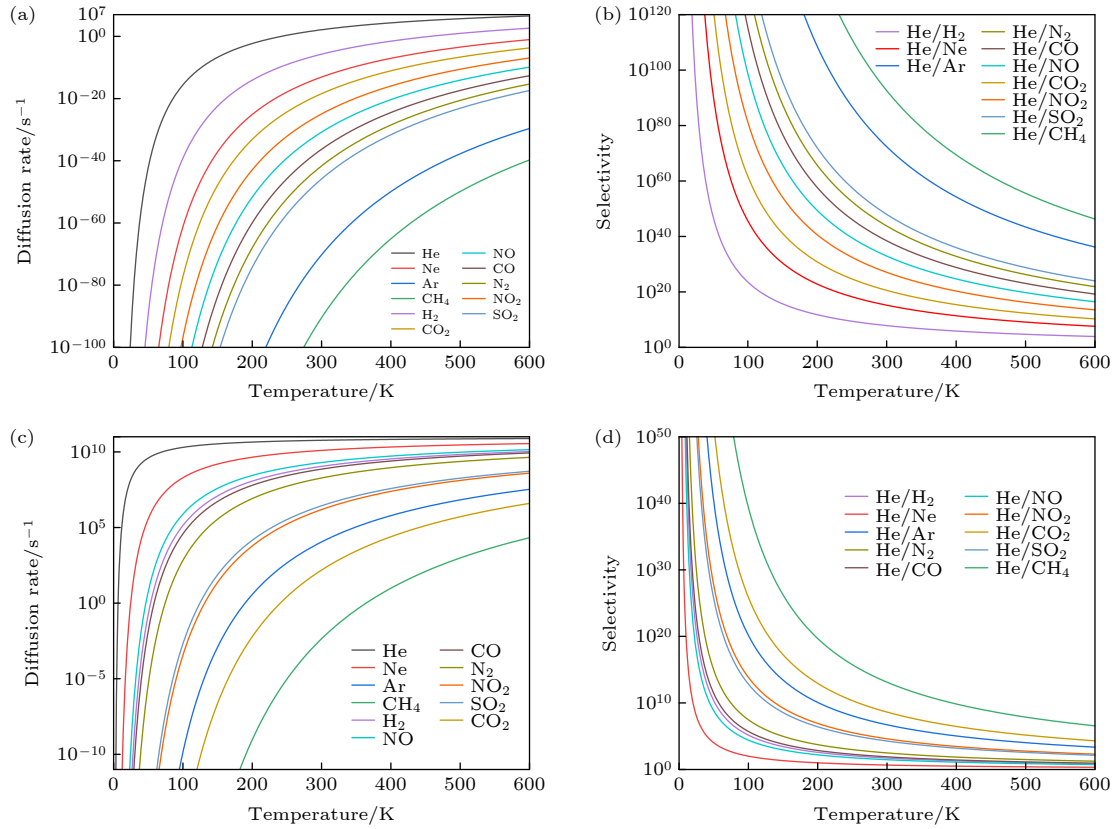


图 4 气体分子通过 (a) CG-5 膜和 (c) CG-6 膜的扩散速率-温度曲线; (b) CG-5 膜和 (d) CG-6 膜的 He 选择性-温度曲线  
Fig. 4. Diffusion rate-temperature curves of gas molecules through (a) CG-5 and (c) CG-6; He selectivity-temperature curves of (b) CG-5 and (d) CG-6.

表 3 室温 (300 K) 下, 多孔膜材料对 He (相对于其他气体) 的选择性 ( $S$ )  
Table 3. Selectivity ( $S$ ) of porous membrane materials for He (over other gases) at room temperature (300 K).

Type	CG-5 <sup>a</sup>	CG-6 <sup>a</sup>	IGP <sup>b</sup>	CTF-0 <sup>c</sup>	C <sub>2</sub> N <sup>d</sup>	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>e</sup>	g-C <sub>2</sub> O <sup>f</sup>	PG <sup>g</sup>
$S(\text{He}/\text{Ne})$	$1.63 \times 10^{15}$	4.66	$1 \times 10^6$	$4 \times 10^6$	$3 \times 10^3$	$1 \times 10^{10}$	30	$2 \times 10^7$
$S(\text{He}/\text{CH}_4)$	$4.03 \times 10^{92}$	$1.32 \times 10^{13}$	$7 \times 10^{31}$	$6 \times 10^{38}$	$7 \times 10^{31}$	$1 \times 10^{65}$	$1.15 \times 10^{28}$	$8 \times 10^{37}$
$S(\text{He}/\text{Ar})$	$2.39 \times 10^{72}$	$5.24 \times 10^6$	$6 \times 10^{21}$	$5 \times 10^{35}$	$4 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{51}$	$1.68 \times 10^{14}$	$6 \times 10^{36}$
$S(\text{He}/\text{N}_2)$	$6.24 \times 10^{43}$	$3.09 \times 10^2$	$1 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{27}$	$3 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{34}$	$1.54 \times 10^6$	$6 \times 10^{27}$
$S(\text{He}/\text{CO})$	$2.79 \times 10^{38}$	80.5	$1 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{24}$	—	$1 \times 10^{30}$	$6.72 \times 10^4$	$6 \times 10^{24}$
$S(\text{He}/\text{CO}_2)$	$3.63 \times 10^{20}$	$4.22 \times 10^8$	$3 \times 10^8$	$4 \times 10^{16}$	$8 \times 10^{18}$	—	$5.82 \times 10^2$	—
$S(\text{He}/\text{H}_2)$	$7.18 \times 10^7$	52.7	—	—	—	—	—	—
$S(\text{He}/\text{NO})$	$8.51 \times 10^{32}$	29.6	—	—	—	—	—	—
$S(\text{He}/\text{NO}_2)$	$1.20 \times 10^{27}$	$4.11 \times 10^4$	—	—	—	—	—	—
$S(\text{He}/\text{SO}_2)$	$9.42 \times 10^{47}$	$1.90 \times 10^4$	—	—	—	—	—	—

注: <sup>a</sup>本工作, <sup>b</sup>文献[13], <sup>c</sup>文献[23], <sup>d</sup>文献[41], <sup>e</sup>文献[38], <sup>f</sup>文献[21], <sup>g</sup>文献[6].

## 4 结 论

本工作通过第一性原理计算, 研究了四种单层冠醚石墨烷膜 CG- $n$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ) 的 He 分离性能. DFT 计算结果表明, 在 11 种气体 (He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>) 中, He 通过 CG- $n$  膜的能垒最低, 分别为 4.55, 1.05,

0.53 和 0.01 eV. 其中, 后两者较低的能垒可以实现 He 的筛分, 特别是 CG-6, 该能垒是迄今为止报道的最低值. 冠醚石墨烷中孔洞边缘氧原子上的电子分布相比于石墨烯中冠醚孔洞边缘氧原子的电子分布更加局域, 这有效地降低了气体分子通过冠醚石墨烷的能垒. 不同温度下 CG- $n$  膜对 He 的选择性计算表明, CG-5 在 0—600 K 的温度范围内

都具有极高的 He 选择性 (相对其他 10 种气体分子). 同时, 研究发现膜孔径大小、气体的分子动力学直径和气体分子的类型对冠醚石墨烷膜的 He 分离性能具有协同的影响. 因此, 孔径合适的冠醚石墨烷膜 (CG-5 和 CG-6) 是一类潜在的具有高选择性的、性能优异的 He 分离膜. 本工作有望启发实验人员开发其他石墨烯基二维分离膜, 以实现更好的氮分离.

## 参考文献

- [1] Cho A 2009 *Science* **326** 778
- [2] Yang C P, Geng Y N, Wang J, Liu X N, Shi Z G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 135102 (in Chinese) [杨初平, 耿屹南, 王捷, 刘兴南, 时振刚 2021 物理学报 **70** 135102]
- [3] Fatemi S M, Abbasi Z, Rajabzadeh H, Hashemizadeh S A, Deldar A N 2017 *Eur. Phys. J. D* **71** 194
- [4] Dai Z, Deng J, He X, Scholes C A, Jiang X, Wang B, Guo H, Ma Y, Deng L 2021 *Sep. Purif. Technol.* **274** 119044
- [5] Wang Q, Zhao J S, Fan Y Y, Guo X, Zhou Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 174207 (in Chinese) [王倩, 赵江山, 范元媛, 郭馨, 周翊 2020 物理学报 **69** 174207]
- [6] Wei S, Zhou S, Wu Z, Wang M, Wang Z, Guo W, Lu X 2018 *Appl. Surf. Sci.* **441** 631
- [7] Rufford T E, Chan K I, Huang S H, May E F 2014 *Adsorpt. Sci. Technol.* **32** 49
- [8] Stern S A, Sinclair T F, Gareis P J, Vahldieck N P, Mohr P H 1965 *Ind. Eng. Chem.* **57** 49
- [9] Yao B, Mandrà S, Curry J O, Shaikhutdinov S, Freund H J, Schrier J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 43061
- [10] Pakdel S, Erfan-Niya H, Azamat J 2022 *J. Mol. Graphics Modell.* **115** 108211
- [11] Mirzaei M, Karimi-Sabet J, Nikkho S, Towfighi-Darian J 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 1745
- [12] Schrier J 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2284
- [13] Andrews N L P, Fan J Z, Forward R L, Chen M C, Loock H P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 73
- [14] Malekian F, Ghafourian H, Zare K, Sharif A A, Zamani Y 2019 *Eur. Phys. J. Plus* **134** 212
- [15] Liu M, Gurr P A, Fu Q, Webley P A, Qiao G G 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 23169
- [16] Koenig S P, Wang L, Pellegrino J, Bunch J S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 728
- [17] Peng Y, Li Y, Ban Y, Jin H, Jiao W, Liu X, Yang W 2014 *Science* **346** 1356
- [18] Oyama S, Lee D, Hacarlioglu P, Saraf R 2004 *J. Membr. Sci.* **244** 45
- [19] Kim H W, Yoon H W, Yoon S M, Yoo B M, Ahn B K, Cho Y H, Shin H J, Yang H, Paik U, Kwon S, Choi J Y, Park H B 2013 *Science* **342** 91
- [20] Sun W 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 1054
- [21] Liu X, Chang X, Zhu L, Li X 2019 *Comput. Mater. Sci.* **157** 1
- [22] Chen X, Zhang S, Hou D, Duan H, Deng B, Zeng Z, Liu B, Sun L, Song R, Du J, Gao P, Peng H, Liu Z, Wang L 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 29926
- [23] Wang Y, Li J, Yang Q, Zhong C 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 8694
- [24] Boutilier M S H, Sun C, O'Hern S C, Au H, Hadjiconstantinou N G, Karnik R 2014 *ACS Nano* **8** 841
- [25] Hu W, Wu X, Li Z, Yang J 2013 *Nanoscale* **5** 9062
- [26] Sluiter M H F, Kawazoe Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085410
- [27] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610
- [28] Pumera M, Wong C H A 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 5987
- [29] Guo K, Liu S, Tu H, Wang Z, Chen L, Lin H, Miao M, Xu J, Liu W 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 18983
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [31] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [34] Chadi D J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1746
- [35] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [36] Li X, Guo T, Zhu L, Ling C, Xue Q, Xing W 2018 *Chem. Eng. J.* **338** 92
- [37] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 1477
- [38] Li F, Qu Y, Zhao M 2015 *Carbon* **95** 51
- [39] Zhu L, Jin Y, Xue Q, Li X, Zheng H, Wu T, Ling C 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 15015
- [40] Blankenburg S, Bieri M, Fasel R, Müllen K, Pignedoli C A, Passerone D 2010 *Small* **6** 2266
- [41] Zhu L, Xue Q, Li X, Wu T, Jin Y, Xing W 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 21351
- [42] Zhu Z 2006 *J. Membr. Sci.* **281** 754



# Theoretical study of helium separation performance of crown ether-graphane membranes<sup>\*</sup>

Tong Zan<sup>1)</sup> Yang Yin-Li<sup>1)</sup> Xu Jing<sup>1)†</sup> Liu Wei<sup>1)‡</sup> Chen Liang<sup>2)1)</sup>

1) (*College of Optical, Mechanical and Electrical Engineering, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

( Received 15 November 2022; revised manuscript received 2 December 2022 )

## Abstract

Helium (He) is widely used in many scientific and industrial fields, and the shortage of He resources and the growing demand make He separation extremely important. In this work, the He separation performances of a series of graphanes containing crown ether nanopores (crown ether graphane, CG- $n$ ,  $n = 3, 4, 5, 6$ ) are studied by first-principles calculations. At first, the minimum energy paths of He and other 10 gas molecules (Ne, Ar, H<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) passing through CG- $n$  membranes are calculated, and the factors affecting the energy barriers are also investigated. The calculated results show that He is the easiest to pass through all the four CG- $n$  membranes with energy barriers of 4.55, 1.05, 0.53 and 0.01 eV, respectively. He can be separated by CG-5 and CG-6 with very low energy barriers, and the energy barrier of He passing through CG-6 is the lowest, so far as we know. Moreover, all gas molecules can pass through CG-6 with low energy barriers, including many molecules with large kinetic diameters, such as CO (0.13 eV) and N<sub>2</sub> (0.16 eV). Therefore, CG-6 is also expected to be used in the screening field of other gas molecules. In addition, it is found that the energy barriers of gas molecules passing through CG- $n$  are synergistically affected by the size of the crown ether nanopore, the kinetic diameter and the type of the gas molecules. Secondly, the diffusion rates of gas molecules passing through CG-5 and CG-6 and the He selectivity towards other 10 gases of CG-5 and CG-6 at different temperatures are calculated. It is found that CG-5 exhibits extremely high He selectivity in a wide temperature range (0–600 K). In summary, the crown ether graphanes CG-5 and CG-6 can serve as excellent He separation membranes with high He selectivity. This work is expected to inspire one to develop other graphene-based two-dimensional separation membranes for separating He and other gas molecules.

**Keywords:** crown ether, hydrogenated graphene, membrane separation, density functional theory calculation, helium

**PACS:** 82.39.Wj, 81.05.Rm, 31.15.A–

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222183

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LQ20B030002), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12075211, 11975206, 11875236, 12074341), and the Scientific Research Foundation of Zhejiang A&F University, China (Grant Nos. 2019FR005, 2019FR006).

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

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

## 冠醚石墨烷对氦气分离性能的理论研究

佟赞 杨银利 徐晶 刘伟 陈亮

### Theoretical study of helium separation performance of crown ether-graphane membranes

Tong Zan Yang Yin-Li Xu Jing Liu Wei Chen Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 068201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222183

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222183>

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

#### 高压氦气平行极板击穿电压及场致发射的影响

Breakdown voltage of high pressure helium parallel plates and effect of field emission

物理学报. 2021, 70(13): 135102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210086>

#### N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

物理学报. 2019, 68(16): 169101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>

#### 外加横向电场作用下石墨烯纳米带电子结构的密度泛函紧束缚计算

Electronic structure of graphene nanoribbons under external electric field by density functional tight binding

物理学报. 2021, 70(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201619>

#### 双层石墨烯层间限域CO氧化反应的密度泛函研究

Theoretical study of density functional of confined CO oxidation reaction between bilayer graphene

物理学报. 2019, 68(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190447>

#### 超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

#### 胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>