

氢化多孔石墨烯反渗透特性及机理分析*

张忠强^{1)†} 于凡顺¹⁾ 刘珍²⁾³⁾ 张福建¹⁾ 程广贵¹⁾

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) (大连理工大学, 海岸和近海工程国家重点实验室, 大连 116024)

(2019年11月18日收到; 2020年2月18日收到修改稿)

单层石墨烯凭借超薄的厚度和优异的力学化学防污性能, 成为新一代纳滤膜材料的最佳选择之一. 本文采用经典分子动力学方法, 研究了氢化多孔石墨烯反渗透膜对盐水的反渗透特性. 结果表明, 水渗透量会随着驱动力、孔径和温度的增加而增加; 而孔径大于水合半径的条件下, 盐离子截留率会随驱动力和温度的增加而降低. 当反渗透膜和盐水存在切向运动时, 随着切向速度的增加可以有效提高盐离子截留率和减弱浓差极化现象, 但也在一定程度上牺牲了水通量. 通过分析水流沿渗透方向的能障分布、水分子的氢键分布和离子水合状态, 解释了各参数变化对盐水在氢化多孔石墨烯中反渗透特性的影响机理. 研究结果将提供基于单层多孔石墨烯反渗透特性的理论认识, 并将为纳米级反渗透膜的设计提供帮助.

关键词: 多孔石墨烯, 反渗透, 氢键, 分子动力学**PACS:** 82.39.Wj, 02.70.Ns, 68.65.Pq, 64.60.ah**DOI:** 10.7498/aps.69.20191761

1 引言

全球淡水资源需求快速增长的背景下, 海水淡化是最有前途的新淡水供应方式之一^[1]. 尽管海洋中含有地球上约 97% 的水, 但是今天的海水淡化只占世界饮用水供应量的一小部分^[2]. 只有开发出更好的材料和技术, 海水淡化才能逐步成为获取淡水的最佳选择. 现有的脱盐技术商业应用具有大量的缺点, 尤其是巨大的能量消耗和投资成本^[3]. 现阶段, 反渗透作为最节能的海水淡化技术, 具有较好的应用潜力. 然而, 现有的反渗透技术需要在高压条件下进行, 存在高运行成本、较严格的预处理以及二次污染等缺点^[2]. 目前反渗透技术最常采用的是半渗透聚合物材料做反渗透膜, 此类材料制作的

空纤维膜或平板膜存在结垢、缠结和清洗难度大等问题^[4]. 随着反渗透膜的分离和制备技术的发展, 多孔石墨烯因其高比表面积、稳定性好、耐腐蚀性等优点成为新一代反渗透膜的理想材料^[5]. 与经典反渗透膜水通过溶液扩散过程传输速度较慢相比, 多孔石墨烯膜具有“超润滑性”并且流速大于连续流体动力学预测的速率, 可以允许水流在反渗透膜上快速通过, 实现水分子的高通过性^[6]. 同时, 石墨烯表面超润滑性也有助于抵抗浓度极化和预防结垢, 使多孔石墨烯膜更具应用价值. 由于多孔石墨烯膜的孔径尺寸在纳米级别, 使其可以用作基于分子大小的过滤纳米元器件. 低维碳材料上的制孔技术能够实现孔位和孔径的有效控制, 从而提高反渗透膜对粒子的选择性. 对这种新型反渗透膜的研究将有助于反渗透脱盐技术降低工作条件、减少工序、节约成本.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11872192, 51675236) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangzq@ujs.edu.cn

多孔石墨烯已经被证明是一种高水通量和高离子截留率的新一代反渗透膜,而且单层石墨烯厚度仅有 0.335 nm 却具有较高的机械强度. 近年来,石墨烯孔刻蚀技术有了很大的进步^[6]. 早期的方法依赖于电子束照射,但最近利用二嵌段共聚物模板、氦离子束轰击和化学蚀刻等方法能实现更高的孔隙率,并且使得孔径分布更精确^[7,8]. 由于水通量与渗透膜的厚度成反比,石墨烯基材料做反渗透膜能具有较高的水通量. Xu 等^[9]和 Plimpton^[10]将石墨烯和碳纳米管杂化制成混合膜,水通量可达 2.3424 L/(cm²·d·MPa). 由于石墨烯由六边形蜂窝状晶格中的二维 sp² 键合碳原子组成,在其上制孔会产生不饱和碳原子,所以一般会在孔边缘处添加化学官能团钝化^[11,12]. 化学官能团对多孔石墨烯还具有功能化特性,可以增进多孔石墨烯渗透性和选择性^[13–15]. 在不同的驱动压力和孔径条件下,多孔石墨烯反渗透膜在保证完全离子截留的情况下水通量可以达 10–100 L/(cm²·d·MPa)^[5]. 根据麻省理工学院研究中心的成果,多孔石墨烯孔边缘用氢钝化后,能提高反渗透膜的离子选择性,并且保持较高的水通量^[2]. 随着单层石墨烯制备技术和微纳制孔技术的发展^[16],氢化多孔石墨烯作为一种稳定的高效益的纳米材料将具有广泛应用前景.

综上,当前对于纳米材料反渗透的研究主要局限在对反渗透膜结构和外物理场对渗透率和截留率的影响方面,而对溶液本身的性质和与反渗透膜相互作用的机理解释得很少. 本文将从水分子的能障分布、水分子氢键、离子水合作用的角度分析石

墨烯反渗透特性的机理. 并且对于浓差极化现象和水通量与截留率的背反效应,将通过膜与原溶液施加剪切运动予以削弱乃至消除. 研究氢化多孔石墨烯渗透性和选择性的机理,将为海水淡化^[17]、离子筛选^[6]、生物医疗^[18]等纳米器件设计提供理论依据.

2 模型和模拟方法

本文运用分子动力学方法对盐水在氢化多孔石墨烯中的反渗透特性进行了研究. 模拟体系包括氢化多孔石墨烯、盐水和两块石墨烯挡板,如图 1(a)所示. 左侧放置浓度为 76.2 g/L 的盐水,右侧放置纯水,总计 2500 个水分子、78 个盐离子. 首先,两侧石墨烯挡板都以 1 MPa 的压力挤压溶液,弛豫 0.5 ns,使其体系相对稳定. 之后右侧挡板不施力,左侧挡板施加 200 MPa 驱动力,反渗透模拟过程持续 4.2 ns. 在研究剪切运动对反渗透特性的影响时,对反渗透膜施加一个恒定的沿着 x 方向的速度. 模拟体系总尺寸为 3.4 nm × 3.4 nm × 24.0 nm.

本文采用分子动力学方法对体系进行模拟,并基于 LAMMPS 软件平台进行计算,模拟应用的系综选取 NVT^[10]. 时间步长定为 2 fs,总计算时间包括弛豫阶段 0.5 ns 和反渗过程 4.2 ns. 为充分利用计算资源和使氢化多孔石墨烯边界稳定,将 x 和 y 方向定为周期性边界, z 方向为固定边界. 为了准确地模拟盐水和膜的相互作用,它们之间范德瓦耳斯力采用 Lennard-Jones (LJ) 势函数计算,静电

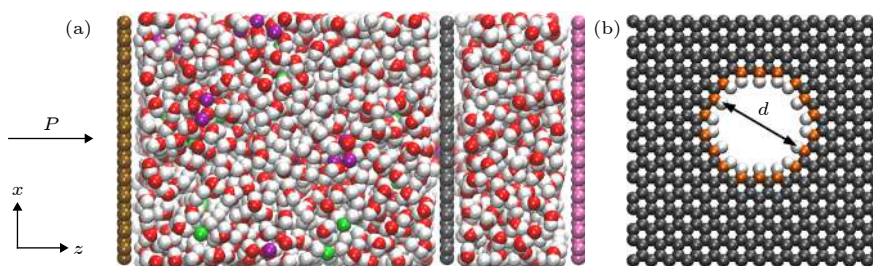


图 1 (a) 压力驱动作用下以氢化多孔石墨烯为反渗透膜的反渗透分子动力学模型图 (其中灰色球为反渗透膜中的碳原子,中间红色、白色、紫色、绿色球分别代表盐水中的氧原子、氢原子、钠离子、氯离子,左侧棕色球是用来提供驱动压力的单层石墨烯,右侧粉色球是单层石墨烯挡板); (b) 氢化多孔石墨烯反渗透膜模型示意图 (其中白色和黄色球分别表示带相同电量正电荷和负电荷的氢原子和碳原子,其余灰色碳原子不带电)

Fig. 1. (a) Molecular dynamics model for pressure-driven reverse osmosis by a hydrogenated porous graphene. The dark gray particles are carbon atoms of graphene. The red, white, purple, and green 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) A hydrogenated porous graphene reverse osmosis membrane model. The white and yellow particles are hydrogen and carbon atoms with the same positive and negative charges, respectively.

作用采用 Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) 方法计算, 其中 LJ 相互作用势参数^[19–21]如表 1 所列. LJ 截断半径取 10 Å, 静电作用截断半径取 12 Å. 因为考虑到计算效率以及带电荷离子和膜上电荷对水分子极性的影响, 水分子选用 TIP4P 模

型, 可以更好地描述离子水合状态. 通过计算能量标准与几何标准下的氢键对比, 发现相差不超过 5%. 所以本文采用氢键标准, 也是大多数研究所采用的几何标准^[22–24], 即 $R < 3.5 \text{ \AA}$, $\beta < 30^\circ$. 对水合层中氢键统计也是依据此几何定义^[21].

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

Elements	C (sp ²)	C _{CH}	H _{CH}	O _w	H _w	Na ⁺	Cl ⁻
$\epsilon/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.0859	0.046	0.0301	0.16275	0	0.1684	0.117
$\sigma/\text{\AA}$	3.3997	2.985	2.42	3.16435	0	2.2589	5.1645
q/e	0	-0.115	0.115	-1.0484	0.5252	1	-1

3 结果分析与讨论

首先研究了温度和驱动力因素对反渗透的影响, 得到热力耦合场对反渗透特性的影响. 除此以外, 还研究了不同剪切速度对反渗透特性的影响, 此举也将填补在存在膜与溶液相对运动时的反渗透特性研究空白. 单层石墨烯可以承受 500 MPa 的压力而不会被撕裂, 所以可以选择较大的驱动力提高计算效率, 分别计算了 100–300 MPa 以 50 MPa 为间隔的驱动力在温度为 298 K 的条件下本模型的反渗透特性. 温度对分子的活跃程度影响极大, 提高温度也有助于提高 NaCl 的溶解度抑制离子堆积, 所以分别计算 275, 298, 325, 350 K 四组温度条件下的算例. 考虑到石墨烯表面的滑移特性, 选择了 100, 200, 300, 400 m/s 的速度进行计算. 从量化角度, 水通量和盐离子截留率是反渗透特性的核心衡量标准^[25]. 图 2 以水通量为横轴、盐离子截留率为纵轴, 可以清楚地得出孔径为 1.2 nm 时在控制变量的原则下, 各因素对反渗透特性的影响. 为了进一步衡量各参数变化对反渗透膜的效益的影响, 对选择性和渗透性进行加权计算^[26], 在默认选择性和渗透性同样重要的情况 ($\alpha = 50\%$) 下得到效益权衡, 如表 2 所列. 综合图 2 和表 2, 随着驱动力的增加会使离子截留率减少, 最终导致效益

不断下降. 对于温度的提高, 离子截留率不断降低, 水通量和效益稳步提升. 剪切速度的增加可以明显提高离子截留率, 剪切速度大于 300 m/s 后截留率保持 100%, 但这也牺牲了一定的水通量. 从驱动力对水通量的影响得知, 效益随外场影响并非线性变化的, 而是存在特定阈值才能达到所需的水通量和截留率. 大部分情况下, 外场条件的变化难以同时提高水通量和离子截留率, 并且它们存在着明显的背反效应. 这对于进一步提升反渗透膜的效益, 将是一个极大的挑战.

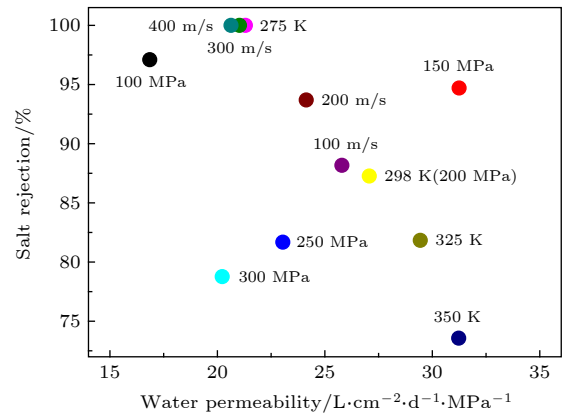


图 2 不同压力、温度、速度条件下孔径为 1.2 nm 的盐离子截留率和水通量的关系

Fig. 2. Salt rejection versus water permeability for the porous grapheme with pore diameter of 1.2 nm under different pressure, temperature and shearing speed conditions.

表 2 孔径为 1.2 nm 下选择性和渗透性效益权衡

Table 2. Trade-offs between selectivity and permeability with pore diameter of 1.2 nm.

	$\tau = 200 \text{ MPa}, v = 0$				$T = 298 \text{ K}, v = 0$				$T = 298 \text{ K}, \tau = 200 \text{ MPa}$			
	T/K				τ/MPa				$v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$			
	275	298	325	350	100	150	250	300	100	200	300	400
Q	0.72	0.84	0.87	0.88	0.76	0.97	0.87	0.78	0.88	0.83	0.84	0.83

所采用的水通量计算公式和截留率计算公式分别为

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

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

其中水通量 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, S 是反渗透膜的面积, c_{permeate} 是渗透液浓度, c_{feed} 是原盐水溶液浓度.

所采用的效益计算公式为

$$Q = \alpha R + (1 - \alpha) \frac{J_w}{J_{w\text{max}}}, \quad (3)$$

其中, $\alpha = 0.5$ 是渗透性加权值, $J_{w\text{max}}$ 是当前条件下水通量的最大值.

在压力驱动下盐水区的水分子不断通过反渗透膜, 但离子被滞留下来, 导致盐水区渗透膜附近离子浓度不断增加产生浓差极化现象^[27]. 在膜附近不断提高的盐浓度会与其他区域溶液产生浓度差, 使局部渗透压和流体阻力增加, 而促使水通量不断减少. 当膜表面浓度增加到饱和度后, 可能会产生结晶和沉积, 造成纳米孔堵塞反渗透膜报废等危害. 如上所述, 离子可能倾向于阻塞膜壁上的孔, 这在海水淡化反渗透中被称为结垢问题. 工业上, 一般通过提高高浓度水的流速和原溶液温度去降低浓差极化, 从而提高反渗透效益和反渗透膜寿命. Li 等^[28] 制作的反渗透脱盐纳米离心机, 利用原溶液和渗透膜的相对运动使之具有防污功能, 对反渗透膜防污去垢具有启发意义.

在本模型中, 为了削弱浓差极化现象预防结垢, 分别模拟了升高体系温度和在反渗透膜上施加剪切速度产生溶液与膜的相对运动对反渗透特性的影响. 如图 3(a)、图 4(a) 和图 4(b) 所示, 统计了反渗过程中在膜 1 nm 范围内盐水区的盐离子占总盐离子的占比和反渗透膜端口盐水区水分子和氢键状态. 在剪切速度为 0—400 m/s 时, 盐离子的占比随速度的增加而减少, 端口处的水分子随之增加. 所以对于氢化多孔石墨烯作反渗透膜施加剪切作用, 可以有效削弱浓差极化现象. 而随着温度的增加端口的水分子数减小, 所以温度的升高并不能削弱浓差极化现象. 但是从图 2 可知, 在保持 200 MPa 的驱动力和控制温度在 298 K 的条件下, 水通量随着剪切速度的增加而减少. 结合图 4(a) 中盐水原溶液每个水分子平均氢键数随速度的增加而增加, 氢键对水分子运动起阻碍作用, 这也就解释了水通量的减少. 根据图 3(b) 盐水区 z 向氢键和速度呈负相关, 氢键在距膜 1.5 nm 范围内波动较大, 且对速度的增加起到阻碍作用. 反渗透主要发生在氢化多孔石墨烯的纳米孔处, 此处水分子运动将更为集中和剧烈, 所以研究水分子通过纳米孔周围的氢键状态是十分有意义的. 在盐水区, 以纳米孔的中心为球心、半径为 1.5 nm 的半球区域记为端口, 并统计端口内每个水分子所含氢键数. 通过图 4(a) 和图 4(b) 可知, 相比盐水溶液的氢键数, 氢化多孔石墨烯孔端口处的水分子的氢键较小, 端口处的水分子较为活跃, 有利于水渗透. 另一方面, 通过表 2 中速度为 100 m/s 的效益好于无剪切作用下的效益, 可以得知剪切作用还可以提升反渗透效益.

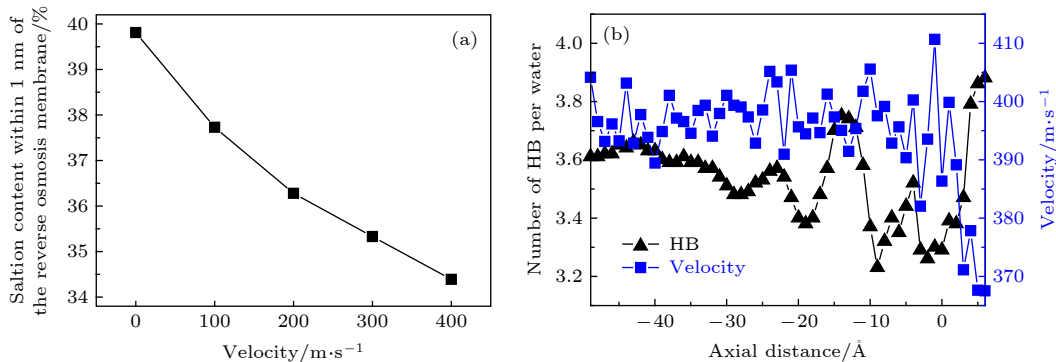


图 3 在盐水区距离石墨烯膜 1 nm 范围内盐离子占总盐离子的占比随速度的变化; (b) 当剪切速度为 400 m/s 时, 盐水区氢键和速度的 z 向分布

Fig. 3. (a) Proportion ratio of salt ions in the brine zone to the total salt ion in the range of 1 nm of the membrane; (b) the z -directional distribution of hydrogen bonds (HB) and velocity in brine zone when the shearing speed is 400 m/s.

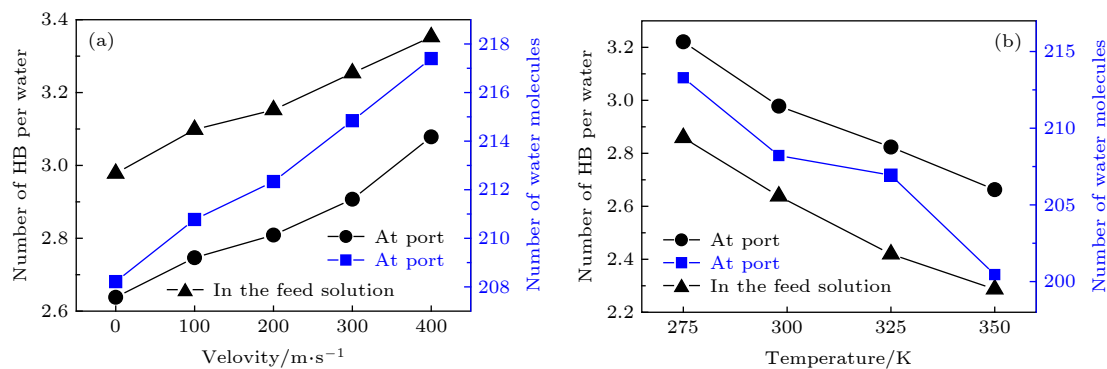


图4 盐水区平均每个水分子氢键数和端口水分子数及其氢键平均数的 z 向分布关系图 (a) 在不同剪切速度下; (b) 在不同温度下
Fig. 4. The z -directional distribution relationship between the number of hydrogen bonds per water molecule and the number of port water molecules and their hydrogen bond average in the feed solution: (a) Different shearing speeds; (b) different temperatures.

综上, 本模型通过施加切向作用可以减弱浓差极化现象. 对于一个恒温系统, 计算分子自由能是统计其能量消耗的重要手段. 本文通过反渗透发生前后自由能之差和轴向分布密度来计算能障 (potential of mean force, PMF)^[29], 来解释粒子通过纳米孔的难易程度. 所采用的自由能差值计算公式和能障计算公式为

$$\Delta E = -RT \ln(N_i/N), \quad (4)$$

$$f_{\text{PMF}} = -RT \ln[\rho(z)/\rho_0]. \quad (5)$$

统计计算得到图 5(a) 和图 5(b), 膜入口附近的能障随着温度的增加和剪切速度的降低而减小, 水分子的通过性提高, 这也就解释了为什么温度的增加和剪切速度的降低能提高水通量. 盐离子在水溶剂中, 水分子以氢键相连围绕着盐离子为中心形成两个水合层, 而离子水合壳的直径与孔径的大小关系决定了离子截留率. 从不同温度、驱动力条件

下离子与水分子径向分布函数图 (图 6(a) 和图 6(b)) 可以得到, 离子与水分子可以形成非常稳固的两层以离子为核心的水合壳. 并且, 驱动力温度对这种水合壳半径影响不大, 故以距离子 2—3.3 Å 为 Na⁺第一水合层, 3.3—6 Å 为 Na⁺第二水合层, 对离子水合层进行分析, 统计出 Na⁺两个水合层内的水分子数和氢键. 以 Na⁺为研究对象, 对水合壳每一层内的水分子和氢键进行统计. 如图 7(a) 和图 7(b) 水合状态图, 可以清楚地描述水合作用的强度. 随着温度的升高, 每一水合层的水分子和每个水分子氢键的平均数降低, 而速度的提高与之相反. 每个水合层的水分子越多、氢键数越大, 离子周围水分子联系越紧密, 水合作用越强. 离子水合作用越强, 离子周围水分子通过氢键结合得越紧密, 水合层越难被削弱, 离子也就越难通过纳米孔, 离子截留率也相应提高. 这也就解释了图 2 中温度越低、剪切速度越大, 水合作用的增强导致离子截留率越高.

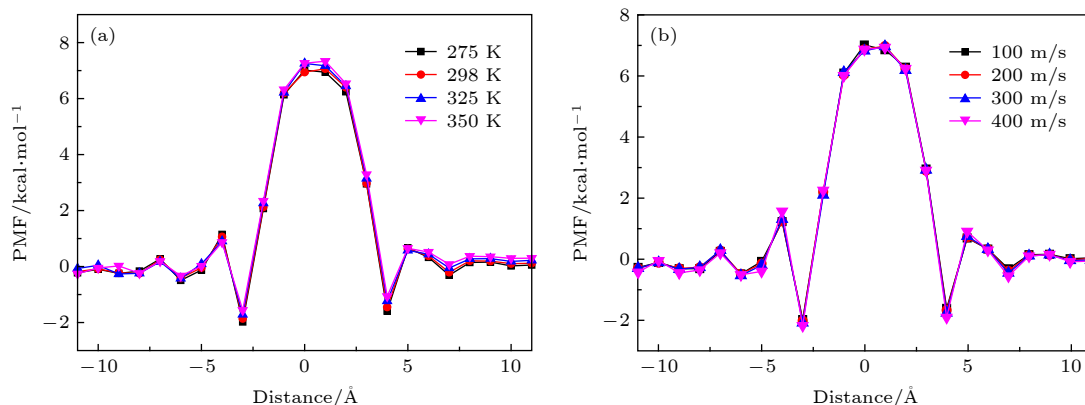


图5 (a) 驱动力为 200 MPa 无剪切作用时, 水分子沿 z 轴方向转移的能障随温度的变化; (b) 驱动力为 200 MPa 时, 水分子沿 z 轴方向转移的能障随剪切速度的变化

Fig. 5. (a) The PMF of water molecules along the z -axis at different temperatures for the membrane without shearing; (b) the PMF of water molecules along the z -axis for different shear speeds. The driving pressure in feed solution is 200 MPa.

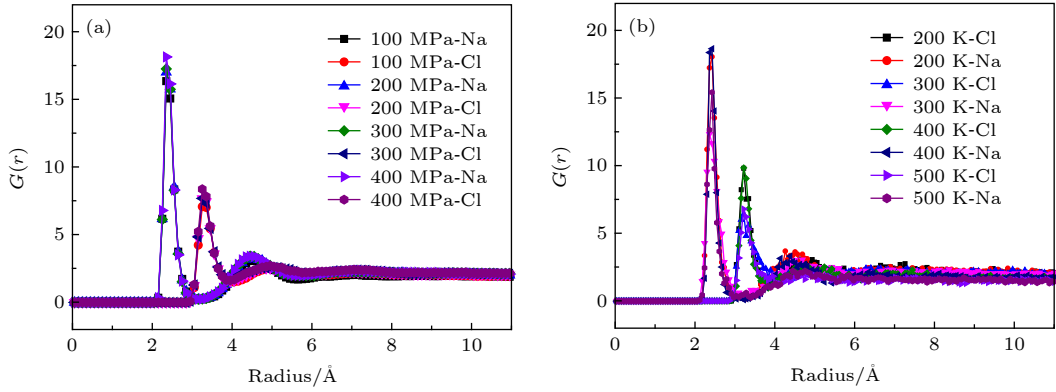


图 6 (a) 不同驱动压力下, 水分子和盐离子径向分布函数 $G(r)$; (b) 不同温度下, 水分子和盐离子径向分布函数 $G(r)$

Fig. 6. (a) Radial distribution function $G(r)$ of water molecules and salt ions under different driving pressures; (b) radial distribution function $G(r)$ of water molecules and salt ions at different temperatures.

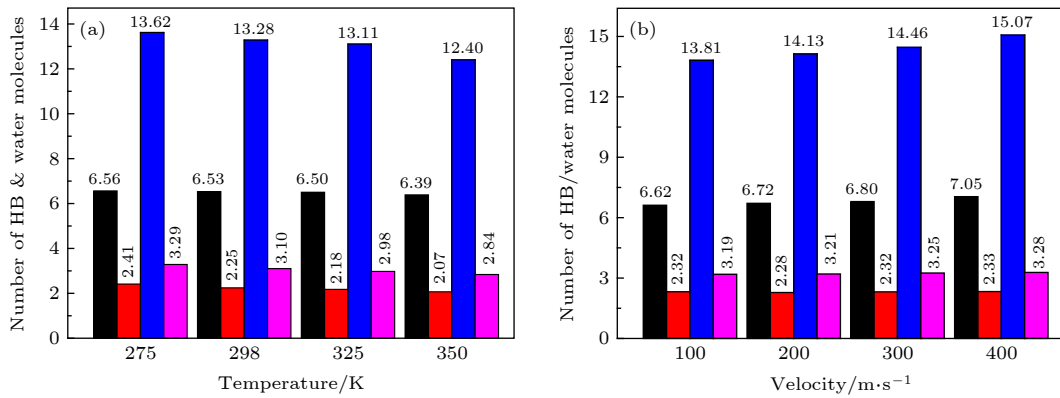


图 7 (a) 不同温度和 (b) 不同剪切速度下的水合状态图, 其中包含第一水合层水分子平均数 (黑色)、第一水合层水分子氢键平均数 (红色)、第二水合层水分子平均数 (蓝色) 和第二水合层 (紫色) 水分子氢键平均数

Fig. 7. (a) Hydration state diagram at different temperatures; (b) hydration state diagram at different shear velocities. Black square: The number of water molecules in first hydration shell. Red square: HB in first hydration shell. Blue square: The number of water molecules in second hydration shell. Purple square: HB in second hydration shell.

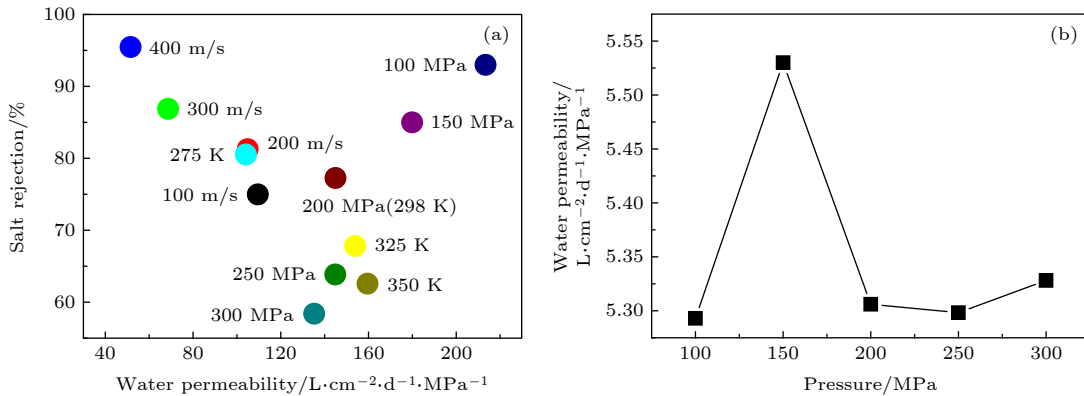


图 8 (a) 不同驱动力、温度、速度条件下, 孔径为 1.6 nm 的氢化多孔石墨烯盐离子截留率和水通量的关系; (b) 在温度为 298 K、剪切速度为 0 的条件下, 孔径为 0.82 nm 的不同驱动力的水通量

Fig. 8. (a) Salt rejection versus water permeability for pore diameter of 1.6 nm under different conditions of pressure, temperature and speed; (b) water permeability as a function of driving pressure for the pore diameter of 0.82 nm at the temperature of 298 K and the shearing speed of 0.

理想的反渗透膜要具有高水通量、高截留率的特点, 而水通量和截留率的背反效应一直是难以解决的问题^[30]. 本文通过增大孔径和施加剪切作用,

或许将是一个可实现的解决方案. 如图 8(a) 所示, 大部分情况下 1.6 nm 的氢化多孔石墨烯水通量都能达到 100 L/(cm²·d·MPa) 以上. 如表 3 所列, 最

表 3 孔径为 1.6 nm 下选择性和渗透性效益权衡
Table 3. Trade-offs between selectivity and permeability with pore diameter of 1.6 nm.

	$\tau = 200 \text{ MPa}, v = 0$				$T = 298 \text{ K}, v = 0$				$T = 298 \text{ K}, \tau = 200 \text{ MPa}$			
	T/K				τ/MPa				$v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$			
	275	298	325	350	100	150	250	300	100	200	300	400
Q	0.65	0.73	0.70	0.69	0.96	0.85	0.66	0.61	0.63	0.65	0.60	0.60

佳效益点是在 100 MPa 驱动力,能够在保持 93% 的离子截留率时水通量达 210 L/(cm²·d·MPa).即使为了高截留率设置剪切速度为 400 m/s 时,水通量也高于孔径为 1.2 nm 的氢化多孔石墨烯的最佳效益点.但是随着孔径的增大,反渗透体系对于温度和驱动力的变化变得更加敏感,温度的升高和驱动力的增大容易使截留率低于 75%.当孔径为 1.2 nm 时,相对于其他更大的驱动力,驱动力为 100 MPa 的水通量是最低的.但是在孔径为 1.6 nm 时,100 MPa 驱动力的水通量却是最大的.这说明反渗透需要足够的驱动压力克服能障,才能获得较大的水通量.反渗透膜的孔径对离子截留率起到决定性作用,孔径为 0.82 nm 的反渗透膜盐离子截留率能够达到 100%,但是如图 8(b) 所示,同等条件下孔径为 0.82 nm 的反渗透膜最大水通量只有孔径为 1.2 nm 的 1/6.所以孔径对水通量和截留率都有决定性影响,必须提高孔径才能极大地提升反渗透系统效益.

4 结 论

本文以单层氢化多孔石墨烯作反渗透膜,研究了不同孔径在不同驱动力、温度、剪切速度下盐水的反渗透特性.通过对选择性和渗透性效益权衡分析,得到了不同孔径的最佳效益点.随着温度的增高,水通量不断提高能够让效益值持续增大.驱动力只有达到一定值才能突破能障作用,得到较大的水通量.但是水通量并不与驱动力线性相关,而且驱动力的增加还会降低离子截留率,导致反渗透效益降低.通过增大孔径和施加剪切作用,可以保证在保持较大的离子截留率的情况下获得可观的水通量.温度和剪切速度对端口处的氢键影响较大,而氢键是水分子活跃程度的量度和水通量的决定性因素.温度的降低和剪切速度的增大,会使两个离子水合层内的水分子数和氢键数提高,增强水合作用.在反渗透膜的孔径大于离子水合壳直径时,水合作用的增强有助于提高离子截留率.对反渗透膜施加剪切作用,可以有效减弱浓差极化现象和

水通量与截留率的背反效应.与 Cohen-Tanugi 和 Grossman^[5]对氢化多孔石墨烯的初步研究相比较,本文对三个孔径在热力耦合场下的反渗透的氢键和水合作用机理进行了深入探究,并且得到了膜剪切运动对反渗透特性影响的作用机理.本文结果将为基于微纳尺度低维碳材料的反渗透设计提供理论基础.

参考文献

- [1] Boretti A, Al-Zubaidy S, Vaclavikova M, Al-Abri M, Castelletto S, Mikhailovsky S 2018 *npj Clean Water* **1** 1
- [2] Mehrdad M, Moosavi A 2019 *Polymer* **175** 310
- [3] Kim J, Park K, Yang D R, Hong S 2019 *Appl. Energy* **254** 113652
- [4] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, Marrot B, Moulin P 2009 *Water Res.* **43** 2317
- [5] Cohen-Tanugi D, Grossman J C 2012 *Nano Lett.* **12** 3602
- [6] Werber J R, Osuji C O, Elimelech M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 1
- [7] Sun P, Wang K, Zhu H 2016 *Adv. Mater.* **28** 2287
- [8] Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiokou I V, Unocic R R, Veith G M, Dai S, Mahurin S M 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 459
- [9] Xu P T, Yang J X, Wang K S, Zhou Z, Shen P W 2012 *Sci. Bull.* **57** 2948
- [10] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [11] Azamat J 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys. C* **120** 23883
- [12] Azamat J, Khataee A, Joo S W 2015 *Chem. Eng. Sci.* **127** 28
- [13] Yu T, Xu Z, Liu S, Liu H, Yang X 2018 *J. Membr. Sci.* **550** 510
- [14] Wang Y, He Z, Gupta K M, Shi Q, Lu R 2017 *Carbon* **116** 120
- [15] Li Y, Xu Z, Liu S, Zhang J, Yang X 2017 *Comput. Mater. Sci.* **139** 65
- [16] Baker R W 2012 *Membrane Technology and Applications* (Vol. 3) (California Newark: John Wiley & Sons) pp15–96
- [17] Zhang Z Q, Zhang F J, Liu Z, Cheng G G, Wang X D, Ding J N 2018 *Nanomaterials (Basel)* **8** 805
- [18] Xu Q, Zhang W 2016 *Adv. Carbon Nanostruct.* **28** 6391
- [19] Horn H W, Swope W C, Pitera J W, Madura J D, Dick T J, Hura G L, Teresa H G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 9665
- [20] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
- [21] Xu H, Berne B J 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 11929
- [22] Luzar A, Chandler D 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 928
- [23] Chen B, Ivanov I, Klein M L, Parrinello M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 215503
- [24] Todorova T, Seitsonen A P, Hutter J, Kuo I F, Mundy C J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 3685
- [25] Zaidi S M J, Fadhillah F, Khan Z, Ismail A F 2015 *Desalination* **368** 202
- [26] Zhang Z Q, Zhang H, Zheng Y, Wang L, Wang J 2008 *Phys.*

Rev. B 78 035439[27] Xie M, Gray S R 2016 *Sep. Purif. Technol.* 167 6[28] Li T, Tu Q, Li S 2019 *Desalination* 451 182

[29] 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][30] Pendergast M M, Hoek E M V 2011 *Energy Environ. Sci.* 4 1946

Reverse osmotic characteristics and mechanism of hydrogenated porous graphene*

Zhang Zhong-Qiang^{1)†} Yu Fan-Shun¹⁾ Liu Zhen²⁾³⁾Zhang Fu-Jian¹⁾ Cheng Guang-Gui¹⁾1) (*Institute of Intelligent Flexible Mechatronics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)2) (*School of Naval Architecture and Ocean Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China*)3) (*State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 18 November 2019; revised manuscript received 18 February 2020)

Abstract

Graphene-based materials have aroused great interest for their potential applications in water desalination and purification membranes attributed to their ultrathin thickness, high mechanical strength, and anti-foiling properties. Reverse osmosis (RO) technology is currently the most progressive, energy-saving and efficient separation technology by membranes, therefore the new materials with high strength, strong pollution resistance and excellent performance are urgently needed. The ability of porous graphene to serve as a kind of novel advanced RO membrane is due to two major potential strengths of this atomically thin two-dimensional material, i.e., ultrahigh permeability and super selectivity. Thus, the reverse osmotic properties of the porous graphene membranes should be further investigated theoretically. In this paper, classical molecular dynamics method is used to investigate the reverse osmosis characteristics of brine in hydrogenated porous graphene reverse osmosis membrane. The results show that the water permeation rate increases with the driving force, pore size and temperature increasing, for the pore diameter larger than the hydration radius. The ion rejection rate decreases with the driving force and temperature increasing. Interestingly, as the porous graphene moves in the tangential direction to perform a shearing process, the interception rate of the salt ions can be effectively improved and the concentration difference polarization phenomenon can be reduced with the tangential velocity increasing, although the water flux decreases slightly. The influence mechanism of each parameter on permeability and on water flux are explored by analyzing the hydrogen bond distribution, the ionic hydration in feed solution, and the energy barrier of the water molecules in penetrating process. In order to further evaluate the effects of various parameter changes on the benefits of reverse osmosis membranes, both the selectivity and permeability are calculated to evaluate the tradeoff between permeability and selectivity, indicating that the increase of the pore diameter can obtain both high permeability and selectivity under the shearing circumstance of the membrane. The research results in this paper will provide a theoretical understanding of porous graphene-based desalination membrane and also may be helpful in designing the shearing graphene-based water filtration devices.

Keywords: porous graphene, reverse osmosis, hydrogen bond, molecular dynamics**PACS:** 82.39.Wj, 02.70.Ns, 68.65.Pq, 64.60.ah**DOI:** 10.7498/aps.69.20191761

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11872192, 51675236).

† Corresponding author. E-mail: zhangzq@ujs.edu.cn