

类石墨烯碳氮分离膜氢气提纯特性的机理研究

侯 琦, 王茂槐, 刘 森, 董宏斌, 郭文跃, 鲁效庆

(中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 青岛 266580)

摘 要: 氢气作为一种可再生、高效的清洁能源, 在工业生产中必须保证纯度。膜分离技术是一种有效的手段。本工作采用密度泛函理论和分子动力学模拟方法研究了一种新型的类石墨烯碳氮(C_9N_4)分离膜对于 H_2 的分离提纯性能。密度泛函理论计算结果显示气体在 C_9N_4 分离膜上的吸附属于物理吸附。 C_9N_4 分离膜表现出极高的 H_2 渗透率和优异的选择性, 300 K 下 H_2 渗透率达到 $1.89 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, H_2/CH_4 的选择性达到 10^{24} 。分子动力学模拟的结果也显示 C_9N_4 分离膜具有良好的 H_2 分离特性。

关 键 词: 碳氮分离膜; 氢气提纯; 选择性; 渗透率

中图分类号: O611.3 文献标识码: A

Mechanisms of Hydrogen Purification in a Graphene-like Carbon Nitride Separation Membrane

HOU Qi, WANG Maohuai, LIU Sen, DONG Hongbin, GUO Wenyue, LU Xiaoqing

(School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The purity of hydrogen, a renewable and efficient clean energy, has to be guaranteed in industry production. Membrane separation technology is an efficient approach. Herein, the hydrogen purification performance in a new type graphene-like carbon nitride (C_9N_4) membrane has been investigated by using density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) simulation. Results of DFT calculations showed that gases were physically adsorbed on C_9N_4 membrane. C_9N_4 membrane exhibited considerably high permeability and excellent selectivity for H_2 . The permeance of H_2 reached $1.89 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, and the selectivity of H_2/CH_4 reached 10^{24} at 300 K. Results of MD simulations also demonstrated that C_9N_4 membrane exhibited good hydrogen separation performance.

Key words: carbon nitride membrane; hydrogen purification; selectivity; permeance

日益严重的能源危机和环境污染问题迫使人们开发无污染, 能量密度高的可再生能源。氢能作为一种高能量密度, 燃烧过程中不产生温室效应气体, 不受环境条件影响的安全便捷新能源, 受到世界各国的广泛关注^[1]。目前工业生产中主要采用甲烷与水蒸气的催化重整技术制氢^[2], 因而 H_2 中不可避免

地会混入 CO 、 CH_4 等部分原料和中间产物。目前 H_2 主要的应用领域如冶金、石化、半导体、新能源电池、航空航天、钢铁等对于 H_2 的纯度均有较高的标准^[3-4]。因此, 工业生产中 H_2 的提纯至关重要。膜分离技术以其装置简单, 性能优异的特点被广泛应用于气体分离提纯领域^[5-6]。

收稿日期: 2019-12-26; 收到修改稿日期: 2020-03-05

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2019MEM005, ZR2017MA024); 研究生创新工程项目(YCX2019072); 大学生创新创业训练计划项目(201910425022)

Shandong Natural Science Foundation (ZR2019MEM005, ZR2017MA024); Postgraduate's Innovation Project (YCX-2019072); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (201910425022)

作者简介: 侯 琦(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 826948851@qq.com

HOU Qi(1999-), male, Master candidate. E-mail: 826948851@qq.com

通讯作者: 鲁效庆, 教授. E-mail: luxq@upc.edu.cn

LU Xiaoqing, professor. E-mail: luxq@upc.edu.cn

类石墨烯碳氮分离膜由于其自身含有周期性均匀分布的孔径, 在膜分离应用中具有广阔的前景^[7]。Li 等^[8]通过第一性原理计算发现石墨相 C_3N_4 在 He 分离方面表现出优异的性能。Ma 等^[9]研究了 C_3N_3 膜中的 H_2 分离性能, 发现在 300 K 时, H_2 相对于 N_2 和 CH_4 的选择性分别达到了 10^4 和 10^6 。Xu 等^[10]报道称, 室温下 C_2N 中 H_2 的渗透率为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 且 H_2/CO_2 与 H_2/CO 的选择性分别达到了 10^9 与 10^{14} 。最近, Chen 等^[11]报道的一种新型类石墨烯 C_9N_4 纳米片具有周期性均匀分布的孔径, 在气体分离方面表现出极大的潜力, 但其 H_2 分离性能及机理研究尚未见报道。

本研究采用密度泛函理论(DFT)和分子动力学(MD)模拟方法, 系统地研究了 C_9N_4 分离膜中 H_2 的分离特性。首先探究气体分子在膜表面的吸附行为, 接着计算气体的扩散能垒、选择性及渗透率, 最后进行分子动力学的研究。

1 计算方法

所有的 DFT 计算都采用 Materials Studio 软件包中 Dmol³ 程序包^[12]。采用一种经验性的描述函数即广义梯度近似(GGA)以及其中的主要应用于固体量子计算的 PBE 泛函来近似计算交换-关联相互作用^[13]。在计算过程中, 采用色散修正来描述范德华相互作用^[14]。在 z 方向设置 2 nm 的真空层避免层间相互作用。轨道截断半径为 0.51 nm, 布里渊区的 k-point 网格的大小为 $5 \times 5 \times 1$ 。采用 LST/QST 方法寻找气体分子穿透膜时的过渡态^[15]。分子动力学模拟采用 Materials Studio 软件包中 Forcite 模块。模拟盒子的尺寸为 $a=5.008 \text{ nm}$, $b=5.783 \text{ nm}$, $c=12.00 \text{ nm}$, 盒子中间放置气体分子, 两侧设定为真空区域, 不同的区域由 C_9N_4 膜隔开。其中, 分离膜处于 xy 平面, 相距 6 nm, 两侧真空层 z 方向均为 3 nm。盒子中总的气体分子个数为 240, 各气体分子个数比为 $H_2 : \text{CO}_2 : \text{CO} : N_2 : \text{CH}_4 = 4 : 1 : 1 : 1 : 1$ 。在模拟过程中采用 Compass 力场^[16]描述相互作用, 选用正则系综并采用 Anderson 方法控温, 温度为 300 K。模拟总时间为 2000 ps, 时间步长为 1 fs。

2 结果与讨论

2.1 结构与稳定性

本工作构建并优化后的类石墨烯 C_9N_4 膜的结构如图 1 所示。图中红色的虚线框为其单胞结构, $a=b=0.964 \text{ nm}$ 。此分离膜的孔径为 0.551 nm。首先

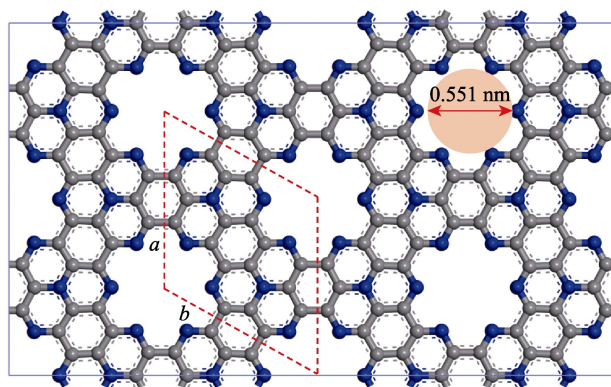


图 1 C_9N_4 分离膜的结构

Fig. 1 The structure of C_9N_4 membrane

计算 C_9N_4 膜的内聚能 E_{coh} 来判断其稳定性。内聚能的计算公式为:

$$E_{\text{coh}} = \frac{(n_C E_C + n_N E_N) - E_T}{n_C + n_N} \quad (1)$$

其中, n_C 和 n_N 是 C 原子和 N 原子的个数, E_C , E_N 和 E_T 则分别代表单个 C 原子, N 原子和整个膜的能量, E_{coh} 值越大则结构越稳定。结果发现, C_9N_4 的内聚能为 $6.86 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 与 C_2N 的内聚能相当($6.75 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$)^[17], 远大于硅烯的内聚能($3.71 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$)^[18], 说明其稳定性较好, 能够作为分离膜进行气体分离。

2.2 气体分子在 C_9N_4 分离膜中的吸附和扩散

气体吸附是气体在扩散过程中的首要过程。 H_2 、CO、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等气体分子在 C_9N_4 分离膜上的最稳定吸附构型及对应的吸附高度和吸附能 E_a 分别呈现在图 2 和表 1 中, 吸附能的计算公式为:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{membrane+gas}} - E_{\text{membrane}} - E_{\text{gas}} \quad (2)$$

其中 $E_{\text{membrane+gas}}$ 、 E_{membrane} 和 E_{gas} 分别是膜吸附气体后, 膜和气体的能量。由图 2 中可知, H_2 分子以竖直的方式吸附在孔的上方, 吸附高度为 0.195 nm。而 CO、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 分子则是以平躺的方式吸附在孔的上方, 吸附高度在 0.221~0.241 nm 之间。气体分子的吸附能在 -0.11~-0.29 eV 之间, 与膜之间的相互作用较弱。通过吸附距离和气体的吸附能说明这些气体分子以物理吸附的方式吸附在 C_9N_4 膜上, 因而在吸附渗透后能够从 C_9N_4 分离膜上脱附, 避免 C_9N_4 分离膜上的渗透位点被占据。因此, C_9N_4 分离膜可以作为一种潜在的气体分离材料。

以气体分子在 C_9N_4 分离膜中的最稳定吸附状态作为初态和终态, 进行过渡态的寻找与计算, 可以得到气体在 C_9N_4 分离膜中的扩散能垒, 结果如表 1 所示。可以发现 H_2 的扩散能垒最低, 为 0.30 eV, 其他气体分子的扩散能垒都大于 H_2 , 而 CO_2 、CO、 N_2 和 CH_4 的扩散能垒分别为 0.44、0.61、0.69 和

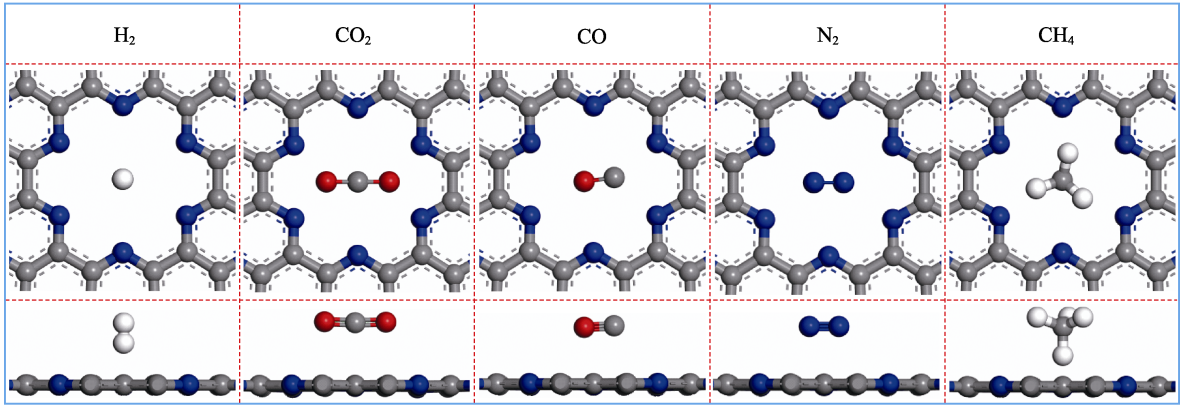


图 2 气体在 C₉N₄ 分离膜上的最稳定吸附构型
Fig. 2 The most stable adsorption configurations of gases in C₉N₄ membrane

表 1 C₉N₄ 膜中气体分子的吸附高度 H_{ad} 、
吸附能 E_{ad} 和扩散能垒 E_b

Table 1 Adsorption height H_{ad} , adsorption energy E_{ad} , and diffusion barrier energy E_b of gas molecules in C ₉ N ₄ membrane			
	H_{ad}/nm	E_{ad}/eV	E_b/eV
H ₂	0.195	-0.11	0.30
CO ₂	0.241	-0.29	0.44
CO	0.221	-0.22	0.61
N ₂	0.224	-0.20	0.69
CH ₄	0.227	-0.21	1.77

1.77 eV, 说明 H₂ 相比于其他气体更容易穿透膜。为深入理解气体分子扩散能垒的差异, 本工作探究了气体分子穿透 C₉N₄ 分离膜时的电子密度分布, 如图 3 所示。

可以发现, H₂ 在穿过 C₉N₄ 分离膜时, 电子云与孔附近原子的电子云没有重叠, 因而在渗透过程中, H₂ 分子不与分离膜孔边缘的原子产生键的作用, 渗透能垒较小。对于 N₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 分子而言, 渗透过程中电子云与孔边缘的原子的电子云有部分重叠, 因而在渗透过程中这些气体与孔边缘悬空的原子有较强的相互作用, 扩散能垒更高。

图 4 展示了气体在不同温度下的扩散速率 r_{gas} 。

气体的扩散速率通过下式求得:

$$r_{gas} = A_{gas} \exp(-E_{gas} / RT) \tag{3}$$

其中, A_{gas} 为指前因子, 对于所有气体是统一的 $(10^{11} s^{-1})^{[19]}$, E_{gas} 是气体的扩散能垒, R 是理想气体常数, T 是温度。可以发现, 气体的扩散速率随着温度的升高不断增大。这是因为温度越高, 气体分子的能量越高, 分子运动越快。同一温度下气体的扩散速率的大小顺序为 H₂>CO₂>CO>N₂>CH₄。这一顺序与气体的扩散能垒顺序相反, 因为扩散能垒越大, 气体穿透膜时越困难。以上结果都预示了 C₉N₄ 分离膜具有良好的 H₂ 分离性能。

2.3 C₉N₄ 分离膜的 H₂ 选择性及渗透率

为进一步探究 C₉N₄ 分离膜的 H₂ 分离性能, 本工作计算了 H₂ 相对于其他气体的选择性 $S_{H_2/gas}$, 如图 5(a)所示。选择性的计算公式为:

$$S_{H_2/gas} = \frac{r_{H_2}}{r_{gas}} \tag{4}$$

其中, r_{H_2} 和 r_{gas} 分别是 H₂ 和其他气体的扩散速率。从图 5(a)中可以发现 C₉N₄ 分离膜中 H₂ 的选择性随着温度的升高而降低。同一温度下, H₂ 相对于其他气体的选择性的顺序为 H₂/CO₂<H₂/CO<H₂/N₂<H₂/CH₄, 与气体间的扩散能垒差异顺序相一致。C₉N₄

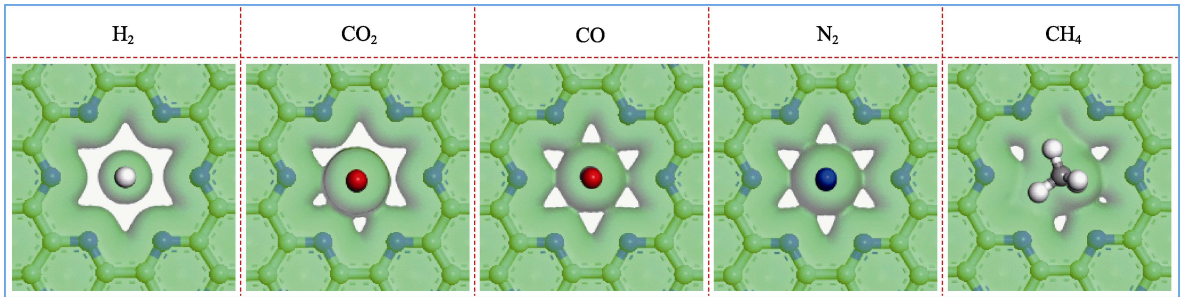
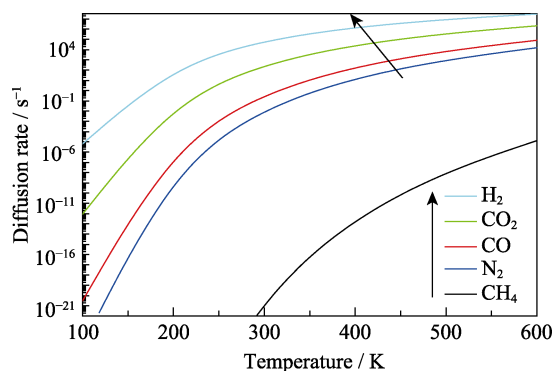
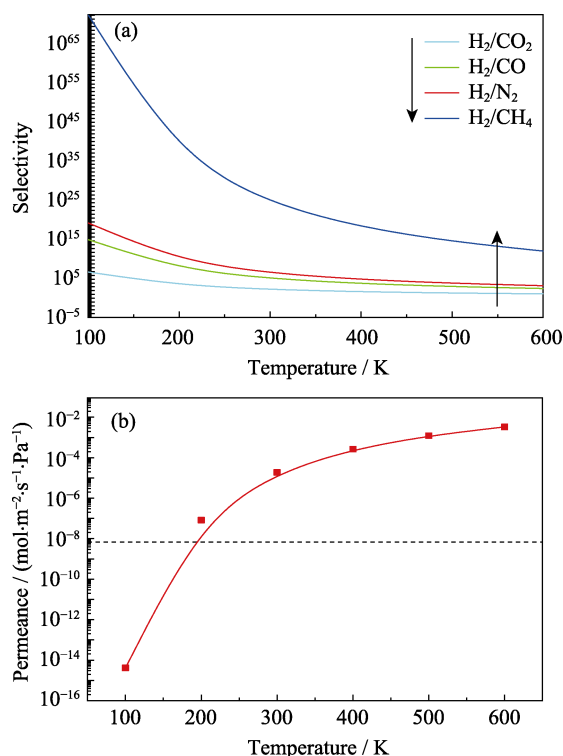


图 3 气体穿透 C₉N₄ 膜时的电子密度分布
Fig. 3 Electron density distributions of gas penetrating C₉N₄ membrane

图 4 C₉N₄ 分离膜中的气体扩散速率Fig. 4 Gas diffusion rates in C₉N₄ membrane图 5 C₉N₄ 分离膜中的 H₂ 选择性(a)及渗透率(b)Fig. 5 H₂ selectivity (a) and permeance (b) in C₉N₄ membrane

分离膜表现出极高的 H₂ 选择性, 其中, 300 K 下 H₂/CH₄ 的选择性达到了 10^{24} , 性能优于硅烯^[20]、石墨炔^[21]等材料。

为了满足工业实际应用, 气体的渗透率 P 是评判分离膜性能的重要指标。渗透率的计算公式为

$$P = \frac{p \int_{v_B}^{\infty} f(v) dv}{N_A \sqrt{2\pi MRT} \Delta p} \quad (5)$$

其中, p 和 Δp 分别代表气体在通入侧的压力和分离膜两侧的压力差, 通常设定为 3×10^5 Pa 和 1×10^5 Pa^[22], $f(v)$ 为麦克斯韦速率分布函数, v_B 是气体分子穿透膜时的速率, N_A 、 M 、 R 、 T 则分别代表阿伏伽德罗常数、气体分子质量、理想气体常数和温度。图 5(b)

展示了 C₉N₄ 分离膜中 H₂ 的渗透率。可以发现, 随着温度的升高, H₂ 的渗透率增大, 在 200 K 时达到了 $8.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 超过了工业生产的标准 $6.7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ^[23], 说明 C₉N₄ 分离膜具有极好的氢气的渗透性能。

2.4 混合气体扩散行为的模拟

为了进一步探究 C₉N₄ 分离膜中 H₂ 的分离性能, 本工作利用分子动力学模拟研究了混合气体在 C₉N₄ 分离膜中的扩散行为(图 6)。只有 H₂ 可以穿透膜, 而其他气体被阻拦在膜之间, 没有穿透 C₉N₄ 分离膜。图 7 展示了最终状态时气体分子在模拟盒子中沿 z 方向的相对浓度分布情况, 其中, 两条虚线代表膜的位置。可以发现, H₂ 在整个模拟盒子中均匀分布, 说明 H₂ 可以自由地在盒子中进行扩散, C₉N₄ 膜对 H₂ 几乎没有阻碍作用。其他气体主要集中在两层膜之间, 在膜外几乎没有分布, 说明膜的

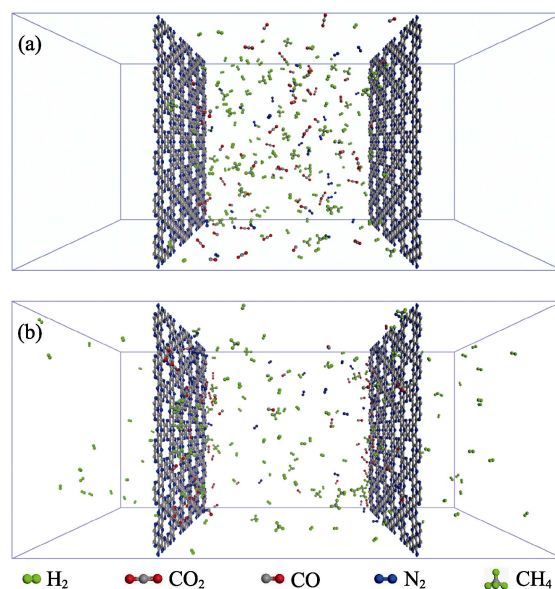


图 6 混合气体的分布状态

Fig. 6 Gas mixture distribution states

(a) 0 ps; (b) 2000 ps

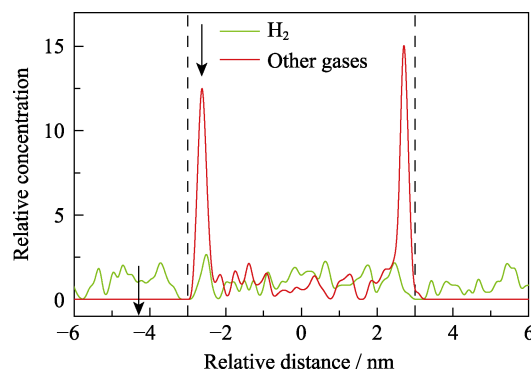


图 7 气体的相对浓度分布

Fig. 7 Relative concentration distribution of gases

The dash lines represent the position of membrane

阻碍作用使得这些气体难以穿透膜。此外, 这些杂质气体在两层膜附近都形成了浓度的峰值, 说明膜对气体具有一定的吸附作用。以上结果与密度泛函理论计算得到结果相符合, 说明 C_9N_4 分离膜是一种性能优异的 H_2 分离材料。

3 结论

本工作通过密度泛函理论和分子动力学模拟的方法研究了一种稳定的新型 C_9N_4 分离膜在 H_2 分离方面的潜力。结果表明, H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 物理吸附在 C_9N_4 分离膜上。相比于其他气体, H_2 在穿透膜的过程中, 电子云与 C_9N_4 分离膜孔原子的电子云没有重叠, 扩散能垒较小, 扩散速率更大。 CO_2 、 CO 、 N_2 和 CH_4 的电子云与孔原子的电子云发生重叠, 扩散能垒较大, 扩散速率较小。300 K 下 C_9N_4 分离膜具有极高的 H_2 选择性和渗透率, H_2/CH_4 的选择性最高, 达到 10^{24} , H_2 的渗透速率达到 $1.89 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。分子动力学模拟的结果也显示, 只有 H_2 能够穿透 C_9N_4 分离膜, 而其他气体的扩散都被膜阻拦。本工作凸显了 C_9N_4 分离膜这类二维材料在 H_2 分离方面的优异性能, 为工业气体分离膜的筛选和设计提供了指导。

参考文献:

- [1] BALAT M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(15): 4013–4029.
- [2] MUELLER-LANGER F, TZIMAS E, KALTSCHMITT M, *et al.* Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(16): 3797–3810.
- [3] BODDIEN A, LOGES B, JUNGE H, *et al.* Hydrogen generation at ambient conditions: application in fuel cells. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2008, **1**(8/9): 751–758.
- [4] BRUEL M. Application of hydrogen ion beams to silicon on insulator material technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1996, **108**(3): 313–319.
- [5] WEI S, ZHOU S, WU Z, *et al.* Mechanistic insights into porous graphene membranes for helium separation and hydrogen purification. *Applied Surface Science*, 2018, **441**: 631–638.
- [6] ZHOU S, WANG Z, WANG M, *et al.* Nanoporous boron nitride membranes for helium separation. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, **2**(7): 4471–4479.
- [7] WANG M, WANG Z, ZHOU S, *et al.* Strain-controlled carbon nitride: a continuously tunable membrane for gas separation. *Applied Surface Science*, 2020, **506**: 144675.
- [8] LI F, QU Y, ZHAO M. Efficient helium separation of graphitic carbon nitride membrane. *Carbon*, 2015, **95**: 51–57.
- [9] MA Z, ZHAO X, TANG Q, *et al.* Computational prediction of experimentally possible g- C_3N_3 monolayer as hydrogen purification membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(10): 5037–5042.
- [10] XU B, XIANG H, WEI Q, *et al.* Two-dimensional graphene-like C_2N : an experimentally available porous membrane for hydrogen purification. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(23): 15115–15118.
- [11] CHEN H, ZHANG S, JIANG W, *et al.* Prediction of two-dimensional nodal-line semimetals in a carbon nitride covalent network. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(24): 11252–11259.
- [12] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol³ approach. *Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**(18): 7756–7764.
- [13] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865.
- [14] GRIMME S, ANTONY J, EHRlich S, *et al.* A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **132**(15): 154104.
- [15] HALGREN T A, LIPSCOMB W N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states. *Chemical Physics Letters*, 1977, **49**(2): 225–232.
- [16] SUN H. COMPASS: an *ab initio* force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(38): 7338–7364.
- [17] ZHU L, XUE Q, LI X, *et al.* C_2N : an excellent two-dimensional monolayer membrane for He separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(42): 21351–21356.
- [18] LI Y, LIAO Y, CHEN Z. Be_2C monolayer with quasi-planar hexacoordinate carbons: a global minimum structure. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(28): 7248–7252.
- [19] BLANKENBURG S, BIERI M, FASEL R, *et al.* Porous graphene as an atmospheric nanofilter. *Small*, 2010, **6**(20): 2266–2271.
- [20] HU W, WU X, LI Z, *et al.* Porous silicene as a hydrogen purification membrane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(16): 5753–5757.
- [21] JIAO Y, DU A, HANKEL M, *et al.* Graphdiyne: a versatile nanomaterial for electronics and hydrogen purification. *Chemical Communications*, 2011, **47**(43): 11843–11845.
- [22] OYAMA S, LEE D, HACARLIOGLU P, *et al.* Theory of hydrogen permeability in nonporous silica membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004, **244**(1/2): 45–53.
- [23] ZHU Z. Permeance should be used to characterize the productivity of a polymeric gas separation membrane. *Journal of Membrane Science*, 2006, **281**(1/2): 754–755.