

限域传质分离膜

金万勤, 徐南平

(材料化学工程国家重点实验室, 南京工业大学, 江苏 南京 210009)

摘要: 本文阐述了限域传质分离膜的研究背景及现状, 分析了该领域面临的关键科学问题及研究思路, 介绍了我国在此领域的研究进展, 并提出了未来的发展方向。

关键词: 限域传质; 膜; 分离; 传递

中图分类号: T Q028.8。 **文献标志码:** A **文章编号:** 0438-1157 (2017) 00-0000-00

Membrane separation based on the mechanism of confined mass transfer

JIN Wanqin¹, XU Nanping¹

(¹ State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: In this article, the research background and current status of membrane separation based on confined mass transfer are stated. The key scientific problems of this field and the corresponding research ideas for the problems are analyzed in detail. The current research progresses of membranes based on confined mass transfer in China are summarized. The possible directions of future study are proposed.

Key words: Confined mass transfer; Membranes; Separation; Transport

引言

面向水资源、能源、环境和传统产业转型升级等国家重大需求, 分离技术的进步对于化学工业的可持续发展具有重要意义。膜分离作为新型的化工单元操作, 以其绿色、高效、低碳、可持续等特点在水处理、清洁能源、节能减排等领域显示了突出的优势, 已成为实现可持续发展战略的重要组成部分。基于大孔介质尺寸筛分机制的超滤、微滤等膜过程, 可使用经典的传质理论予以精确描述。而反渗透、纳滤、渗透汽化、气体分离、离子交换等膜分离过程, 主要涉及与流体分子运动自由程相当的空间中的传质行为, 即限域传质过程。目前对这类膜的限域传质机制认识尚不清晰, 相关膜材料的制备也尚处于经验摸索阶段。本文就限域传质分离膜领域的研究现状及关键问题作一分析与阐述, 并提出解决问题的思路与未来研究的建议。

1 限域传质分离膜研究现状

限域传质指的是流体在与其分子运动自由程相当的空间中的传质行为。在膜分离领域, 当膜孔

道特征尺寸减小到一定程度时, 膜孔道成为流体传递的受限空间, 在受限空间的影响下, 原先可以忽略的壁面对流体分子的影响显著增强, 对渗透性和选择性产生显著影响, 成为影响传递过程的重要因素甚至决定性因素, 此时出现的超常传质现象称为限域传质效应。限域传质分离膜主要面向均相的溶液或气体体系的分离, 属于分子/离子水平的高精度分离过程, 如渗透汽化、反渗透、纳滤等, 在众多的化工过程, 如溶剂脱水、脱盐、离子分离、气体分离等方面具有十分重要的应用前景。这类分离膜孔道极细小, 分离阻力较大, 需要较高的操作压力或加热、抽真空等过程增加分离过程的驱动力, 相较微滤和超滤等基于大孔膜的分离过程, 能耗较高。因此发展针对限域传质分离膜的高效膜材料, 减小过膜阻力, 降低分离过程能耗, 是带动整个化学工业节能减排的一个重要途径。

经典的宏观流体传递理论, 主要是针对远大于分子运动尺度空间中流体的运动。基于连续介质假设的流体在求解 Navier-Stokes 方程时, 往往忽略流体分子的结构, 并采用流体粘在壁面上无速度滑移的边界条件。然而在限域的细小孔道中, 分子数目大量

2017-08-18 收到初稿, 2017-10-27 收到修改稿。

联系人: 金万勤。**第一作者:** 金万勤 (1963—), 男, 教授, 博士生导师。

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (21490580)。

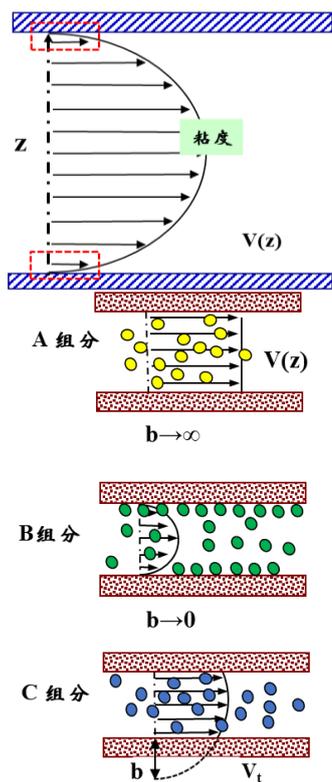
Received date: 2017-08-18.

Corresponding author: Prof. JIN Wanqin, wqjin@njtech.edu.cn

Foundation item: supported by the Major Program of National Natural Science Foundation of China (21490580).

减少, 在界面和分子之间的相互作用的影响下, 一方面, 流体分子间会呈现出异于体相的复杂结构[1]; 另一方面, 流体在界面处的速度存在滑移, 对于流体混合物而言, 受到界面作用的影响, 不同组分滑移长度 b 的取值范围可以从 0 到 ∞ , 特别是在壁面和流体性质差别较大的情况下 (图 1, A 组分), 这种滑移表现得最为显著, 对应的通量最大, 如图 1 所示。实验研究也观察到属于这种情况的反常现象: Fornasiero 等人制备的孔径为 2 nm 的碳纳米管膜, 不但具有高选择性 (离子去除率达到 98 %), 且通量是经典 Hagen-Poiseuille 方程计算值的 1000 倍; 2003 年诺贝尔奖获得者 Agre 发现, 水通道蛋白对水具有高效被动渗透和选择性, 其允许水通过的活化能极低, 速率达到每纳秒 3 个分子 [2-4]。分子模拟结果显示: 在直径为 0.8 nm-1.5 nm 的碳纳米管中, 由于流体水分子间结构的变化, 水通量随管径增大呈现先增大后减小的趋势[5-6]。

(a) macroscopic mass transfer



(b) confined mass transfer; b =viscosity/ friction coefficient

图 1 界面作用对流体传质的影响

Fig.1 Effect of interfacial interaction on the mass transfer of fluid

在涉及到限域传质的膜分离过程中, 界面作用对流体传递行为发挥显著甚至决定性作用。从本质上看, 分离是通过不同流体组分在介质中传质速率

的差异来实现的。从物理学原理上, 可以把流体分子的传质速率表示为推动力和阻力的比值, 见式(1)。其中, μ_0 代表系统平衡态下的化学位; $\mu - \mu_0$ 代表化学位差, 即过程的推动力, 偏离平衡态越大, 系统的推动力越大; $1/K$ 代表传递阻力。对于 A 和 B 组分混合物而言, 当 J_A 很大且 $J_A \gg J_B$ 时, 表示高通量, 高选择性。

$$\text{速率} = \frac{\text{推动力}}{\text{阻力}} \rightarrow J = \frac{\mu - \mu_0}{1/K} \quad (1)$$

对于传统的分离过程, 常通过提高温度、压力等方式, 以提高流体的传质速率, 即提高 μ 以增大化学位差。然而这些手段对于孔道细小的分子或离子级别的膜分离过程而言, 强化分离效果有限[1]。由公式(1)可看出除了提高 μ 之外, 降低 μ_0 或者 $1/K$ 同样可以达到提高速率的效果。对于宏观流体而言, 体系一旦确定, μ_0 就不会发生变化。宏观流体流动阻力 $1/K$ 主要受粘度影响, 而粘度与流体分子物性相关, 也很难改变。然而, 限域空间中界面的作用颠覆了人们对传质行为调控的认识, 界面对于限域体系的 K 和 μ_0 具有显著的影响。一方面, 越来越多的实验证据显示, 界面的引入可以降低分离过程的 μ_0 , 即分离的热力学极限。美国能源部国家技术能源实验室分子模拟研究发现, 限域在 2.5-4.5 nm 狭缝孔道中的离子液体对 CO_2 气体分子溶解度是体相的 3 倍[7]。另一方面, 大量的分子模拟研究已经定性指出, 限域空间的化学性质和几何尺寸对于流体在界面处的传递阻力影响显著, 远远超过温度、压力的影响[8]。普林斯顿大学 DeBenedetti 的分子模拟研究结果, 与毛细冷凝现象相悖, 疏水的纳米级狭缝孔道中, 水分子会出现反常的汽化现象, 这一现象将导致传递阻力 $1/K$ 的大幅降低[9]。MIT 的 Strano 等研究者通过拉曼与分子模拟结合的手段证明水分子在纳米管内的相变行为与管径密切相关[10]。卡耐基梅隆大学的 Thomas 等通过分子模拟证明, 随着碳纳米管直径增大, 管内水的粘度逐渐增大, 从而对传递阻力产生显著影响[11];

针对限域传质分离膜, 理论研究者先后提出了多种用于描述其中传质过程的模型, 如致密无孔的“溶解-扩散”模型[12]及多孔的“孔流动”模型[13]等。“溶解-扩散”模型主要基于“致密”的假设, 将膜过程分解为待分离组分在膜中的“溶解”和“扩散”, 这里“溶解”相当于(1)式中的推动力项, “扩散”相当于(1/阻力项); 该模型在使用过程中, 对于溶解的推动力, 一般沿用浓度梯度来表示, 最新研究表明[14], 对于界面处的传递行为采用化学位差更为合理。此外, 正电子湮没技术已证实纳米

孔存在于“致密”膜中[15], 但基于“致密”的假设使得该模型未能很好地揭示膜孔微结构和孔界面化学性质对于“溶解”和“扩散”的定量影响, 不能用于指导膜及膜材料微结构的设计。“孔流动”模型虽然基于有孔的假设提出, 但该理论往往沿用宏观流动 Poiseuille 模型, 未充分考虑壁面和流体分子相互作用, 无法反映由此带来的流体限域传质的复杂流动现象。

从上述分析可以看出, 相比于宏观流体传质过程, 限域传质过程具有独特的机理及强化手段。但限域传质分离膜现有的传质模型均为“黑箱”模型, 不能定量描述膜微结构和孔界面化学性质对于传质通量和选择性的影响, 对限域传质出现的反常现象缺乏共性传质机制及调控方法的认识, 制约了膜材料的设计与制备。揭示流体限域传质规律, 建立限域传质模型, 有利于构建具有限域传质效应的分离膜设计与制备技术平台, 从而为具有原创性的节能减排重大工程应用奠定科学基础。

2 关键科学问题与研究思路

限域传质膜的核心问题在于目前对复杂均相体系中各组分在分离膜内的限域环境中的传质规律缺乏科学认识, 不能有针对性地构建和调变具有适宜多孔结构的分离膜。因此, 要突破限域传质分离膜的瓶颈问题, 拓展分离膜在有机溶剂脱水等高能耗、难分离过程的应用, 关键是要揭示流体混合物在膜孔中的限域传质规律; 在此基础上, 研究具有限域传质效应的多孔结构的构建及调变方法, 实现膜性能的显著提升。为此, 需要研究以下两个关键科学问题:

2.1 界面作用下流体混合物限域传质机制

目前在化工领域广泛应用的各种经典模型其本质是平衡态与动力学过程的耦合, 均未考虑界面的影响, 不能很好地描述界面传递, 对具有限域传质效应的分离膜的设计与制备不能形成有效的理论指导。如何将分子模拟计算、实验、计算流体力学模拟等手段进行有效结合, 实现优势互补, 是建立限域传质模型的关键。研究界面作用下流体混合物的限域传质机制, 需要从分子水平分析流体分子与固体壁面之间的相互作用, 将相界面的传递问题假设成为同一相中反应、扩散两个过程的串联, 利用线性化的非平衡热力学进行描述, 从而确定限域传质过程的阻力控制部分和强化方案, 构建限域传质新理论模型。在此基础上, 研究界面作用下流体混合物的限域传质行为, 建立限域结构的几何尺寸、表面性质与传质性能的定量关系, 确定关键控制因

素, 预测通量与选择性, 解释限域条件下流体的反常传质现象, 为限域传质机制的建立提供依据, 为高通量、高选择性的相关膜材料开发奠定理论基础。

2.2 具有限域效应的膜孔微结构的形成机理及调变规律

在限域传质机制理论研究的基础上, 如何尽可能多地构建能产生限域传质效应的多孔结构, 并根据实际分离过程的需要, 进行有针对性的表面特性调变, 实现限域传质效应的最大化, 是制备高效分离膜的关键所在。具有限域传质效应多孔结构的构建涉及到孔道空间的构筑和孔壁性质的调变两个方面。针对离子选择性和分子选择性两类分离过程, 通过不同技术手段, 如二维材料规整可控的叠层结构、引入外源性多孔结构如金属-有机骨架等微孔材料、高分子的微相分离等, 构建规整可控的膜孔结构, 关联孔道大小、表面性质与传质行为, 测定并评价其限域传质效应。同时, 通过化学修饰、分子/原子沉积等方法对孔壁性质进行精密调控, 调变孔壁与渗透组分之间的相互作用, 以实现限域传质效应的最大化。

在构建高效限域传质分离膜, 研究其形成机理及调变规律的基础上, 揭示限域结构参数与膜分离性能的关系, 形成克服“Tradeoff”制约的方法和初步理论。同时需要研究在分离膜放大制备过程中, 限域传质效应的保持和增强方法, 并在有机溶剂脱水、盐水分离等重要化工过程中, 研究多元组分在膜孔中的传质规律, 考察服役环境中的限域结构演变规律, 检验分离膜和限域传质效应的稳定性和持久性。

综上所述, 限域传质分离膜的研究需要紧密结合模拟计算与实验研究, 揭示流体限域传质规律, 构建限域传质理论模型。在限域传质理论的指导下, 聚焦离子选择性分离过程和分子选择性分离过程, 研究具有限域传质效应的膜孔形成与精密调变机制, 突破选择性和渗透性的博弈效应。以具有限域传质效应的膜孔形成与调变规律为基础, 面向渗透汽化、离子选择性分离等应用过程, 研究相关分离膜的规模化放大规律及其在溶剂脱水和盐水分离等重要化工过程中的应用。

3 相关研究进展

在国家自然科学基金重大项目等支持下, 国内多个研究团队围绕流体限域传质机制、限域结构形成及调变规律等关键科学问题, 以探明限域效应膜内构效关系、实现高效的分子及离子分离过程为目标, 从基础理论、精密构筑及工程应用三方面对分

子选择性和离子选择性限域传质分离膜开展了系统研究。

3.1 限域传质分离膜的基础理论

以 CO_2/CH_4 气体混合物为分离对象, 分析了碳纳米管尺寸及修饰基团性质对混合物吸附及扩散过程的影响, 揭示了限域条件下流体混合物分离的影响因素[16]。模拟发现, 随着纳米管管径的增大 (小于 2 nm), 气体混合物的吸附占的比例先增大后减小, 而扩散比部分占的比例先减小后增大。在管径几乎为 1 nm 时, 扩散的影响达到最小, 气体混合物的分离只受吸附过程的影响。研究发现壁面附近会出现异于宏观流体的有序结构, 进而造成壁面附近流体密度/粘度的不均匀性。将壁面附近密度/粘度的不均匀性引入 Stokes 方程, 推导了表观滑移距离的理论模型, 修正了 Hagen-Poiseuille 方程, 获得了纳米流体流动特性与纳米流体结构之间的定量关联, 获得了纳米受限流体通量的普适模型, 该模型涵盖了从纳米到工业级的所有尺寸范围, 且体现了流体从纳米受限到完全非受限条件下的演变过程[17]。

从盐湖中提取高纯度的 Li^+ 的对于锂电池制造具有重要意义, 然而该过程中不可避免的会残留部分 Mg^{2+} , 由于 Mg^{2+} 和 Li^+ 具有相似的性质, 两者的分离十分困难。受生物 Mg^{2+} 通道高选择性的启发, 利用分子模拟手段研究了直径分别为 0.789 nm、1.024 nm、1.501 nm 的石墨烯孔道在受到一系列跨膜电压情况下对 Mg^{2+} 和 Li^+ 的分离性能, 并遴选出该限域传质过程的关键传质阻力。通过分析孔附近水分子的空间分布, 离子水化结构性质以及离子穿过孔道所需的平均势能, 发现分离主要是受 Mg^{2+} 和 Li^+ 第二水化层脱水难易程度控制。由于 Li^+ 的第二水化层不得不脱除更多的水打破更多的氢键, 与 Mg^{2+} 相比较, Li^+ 须克服更大的能垒透过孔道。并且, 当孔径减小到亚纳米级时, Mg^{2+} 在孔口处的离子阻断效应会妨碍 Li^+ 的传递从而增加选择性。以上理论研究对于设计电场响应下 Li-Mg 离子选择性传递的限域传质孔道具有一定指导意义[18]。

3.2 限域传质分离膜的精密构筑

3.2.1 基于石墨烯材料构建高效限域传质通道 石墨烯及其衍生物 (如氧化石墨烯) 因其独特的层状结构和可调的物理化学性质, 成为理想的限域传质通道纳米级构筑单元。针对不同分离对象的物化特性, 目前已开发出具有快速水通道、气体通道及离子通道的氧化石墨烯膜。采用真空抽吸的方法成功地在中空纤维氧化铝支撑体表面制备出具有水传递通道的高质量氧化石墨烯膜, 并将其应用于有机物的渗透汽化高效脱水[19]。在此基础上, 耦合亲水性

高分子材料优异的捕集水分子能力及氧化石墨烯通道中水分子快速扩散的能力, 在氧化石墨烯膜表面通过真空抽吸构建纳米级超薄高分子层, 实现了尺寸筛分和溶解-扩散机理的协同强化, 打破 Tradeoff 制约关系, 实现水分子的高效传质[20]。所制备膜材料用于水/乙醇分离, 分离因子相比于纯氧化石墨烯膜提高 6 倍。借助聚合物与氧化石墨烯之间的氢键作用, 辅助二维氧化石墨烯片层的组装, 构建了快速气体传递通道, 突破了目前气体分离膜渗透性和选择性的 Trade-off 限制[21]。通过同时引入离心力、剪切力、抽吸力及分子间作用力等, 实现了氧化石墨烯通道的亚纳米级调控, 氧化石墨烯片层实现高度有序的堆积, 最大限度地减少了平面非选择性缺陷的产生, 并且有效地将氧化石墨烯层间空隙调控在 0.4 nm 左右, 实现了小分子气体的超快筛分, 突破了聚合物气体分离膜的渗透性和选择性的 upper-bound 上限[22]。通过在氧化石墨烯片层间引入多功能交联剂硼酸, 制备了厚度仅为 8 nm 的氧化石墨烯超薄膜, 大大缩短了限域传质通道。硼酸分子作为交联剂, 在提高膜稳定性, 调控层间距的同时, 可以提高通道亲水性, 并且作为 CO_2 促进传递的载体, 实现 CO_2 与杂质气体的高选择性分离[23]。基于氧化石墨烯及蒙脱土纳米片构建二维贯通型通道, 并在通道内引入磺酸基团及吸水性高分子, 创造适宜的化学环境, 可实现质子在通道内的快速传递[24]。上述工作为研究二维限域空间的传质行为提供了一定的实验和理论指导作用。通过原位 KOH 活化法在石墨泡沫表面构建了多孔活化氮掺杂的石墨烯层。活化后的氮掺杂石墨烯片层具有 0.7-1.4 nm 的微孔。石墨泡沫的三维连续网络结构以及活化氮掺杂石墨烯片层的多孔结构有利于电解液的浸润及锂离子的迁移嵌入, 有效降低了离子迁移距离, 强化了离子传输[25]。该氮掺杂石墨烯/泡沫石墨复合材料在锂离子电池负极材料中体现出优良的储能性能, 且具有优良的倍率及循环性能。研究结果为多孔活化石墨烯的构建以及离子传输的强化提供了新的途径。

目前, 石墨烯膜用于离子筛分和海水淡化仍面临巨大挑战。一方面, 现有技术手段难以将 (氧化) 石墨烯膜的层间距在亚纳米尺度上进行精确调控; 另一方面, 氧化石墨烯膜在水溶液中还会发生溶胀导致分离性能严重衰减。最近, 理论模拟计算与表征技术发现并证实, 离子与石墨烯片层内芳香环结构之间存在水合离子- π 相互作用, 在石墨烯叠层内引入不同尺寸的水合离子, 可实现对石墨烯膜的层间距达十分之一纳米的精确调控[26]。在此基础上,

设计制备了通过水合离子精密调控层间距的叠层(氧化)石墨烯膜, 实现了盐溶液中水分子与不同离子的精确筛分。对于具有最小水合直径的钾离子, 由于钾离子的水合层较弱, 进入石墨烯膜后水合层发生形变, 导致特别小的层间距。这样, 经过钾离子溶液浸泡的石墨烯膜能阻止水合钾离子自身的进入, 有效截留盐溶液中包括钾离子本身在内的所有离子, 同时还能保持水分子快速透过, 使得盐离子和纯水分别在石墨烯膜的进料侧和渗透侧高效富集[26]。以上研究为不仅为石墨烯膜的设计制备提供了理论与技术指导, 也为其他二维材料在分离膜领域的研究开辟了新思路。

3.2.2 基于石墨烯材料构建高效限域传质通道 基于静电纺丝技术、半互穿网络、聚合物侧链结构诱导微相分离、自具微孔型高分子材料等手段构筑了多种类型离子限域传质通道, 实现了阴阳离子的高效传递及一/二价离子的选择性分离。将主客体识别化学(冠醚与铵盐间的特异性识别)引入到离子膜的制备中, 利用非共价键在聚合物主链中引入侧链交换基团, 制备了“侧链穿梭”型离子交换膜[27]。与传统的以共价键形式接枝侧链的离子膜相比, 该膜侧链在主链特定位置固定的同时, 又能够在一定范围内穿梭。在较低的离子交换容量及较高的温度下, 即可实现较高的氢氧根电导率, 与现有的阴离子交换膜相比, 优势明显。这一特殊的“侧链穿梭”诱导离子传导的概念, 将会为研究膜内离子传导机理提供理论基础, 同时也为在纳米尺度构筑离子传输通道提供新的研究思路。为了同时实现高效的离子传导及较高的膜稳定性, 利用自具微孔型高分子材料制备阴离子交换膜[28]。选择不同的 Tröger's base (TB) 单元通过简单的合成反应可获得具有不同链刚性及比表面积微孔结构。具有“V”型结构的 TB 单元可有效阻止分子链堆积, 促进微孔结构形成。微孔结构及其中规则分布的季铵基团促进电导率的提高, 同时赋予膜材料良好的抗溶胀性及化学稳定性, 在较低的离子交换容量下即可获得较高的电导率。

3.3 限域传质分离膜的规模化制备与过程应用

3.3.1 分子选择性膜 在研制兼具高强度与高通量的中空纤维 NaA 分子筛膜的基础上, 通过整体封装一次合成, 采用真空抽吸涂晶, 解决了中空纤维分子筛膜批量化制备难题, 实现了中空纤维分子筛膜的规模化生产, 产能达到 1200 m²/年。基于规模化制备的中空纤维 NaA 分子筛膜, 研制出由 8 个膜组件串联而成的中空纤维分子筛膜中试脱水装置, 年处理量可达 1000 吨。该装置在 120 °C 左右的温度

下操作, 用于 90 wt.% 乙醇/水分离, 一次性脱水产品水含量 < 0.5 wt%, 平均渗透通量 > 3 kg/m² h。与管式 NaA 分子筛膜装备相比, 中空纤维分子筛膜装备的分离效率在 2.5 倍以上, 且装填密度在 2 倍以上。该装置在 100 小时的操作过程中, 保持了很好的操作稳定性[29]。

3.3.2 离子选择性膜 针对离子选择性分离膜在实际应用过程中存在的问题, 提出了膜过程工艺的改进及集成方案, 以实现更高效的离子分离。目前适用于电渗析过程中一/多价离子选择性分离的单价离子选择性分离膜本身很难达到兼具有低成本和长期稳定性的要求, 同时存在选择性与离子通量不可兼得的突出问题。纳滤技术可用于高价态离子的脱除, 但对单价态离子截留率较低。基于此, 将纳滤膜与电渗析技术相结合, 提出了一种新的用于一/多价离子选择性分离的电纳滤技术[30]。该技术可同时兼具电渗析技术及纳滤技术的优点, 并可同时克服这两种技术的缺陷, 即电纳滤过程能耗较低, 可实现一/多价离子的选择性分离, 同时可实现对溶液的浓缩与淡化。

4 未来发展方向

限域传质分离膜的研究包括限域传质机制探索及限域效应膜孔道的构建与调变两方面, 二者互为指导与验证, 因此进一步的研究工作需将模拟与实验手段有机结合: 一方面基于模拟手段获得限域传质模型及通道几何尺寸、表面性质与膜性能的定量关系, 并以此为指导构建限域效应膜孔道, 进而实现高效的分离; 另一方面, 针对目前已获得高分离性能的膜材料, 可提出适合的理论模型揭示性能提升机理, 并以此为指导促进限域传质模型的构建。

在面向有机溶剂脱水、盐水分离等传统应用体系的基础上, 需要面向世界科技前沿, 面向经济主战场, 面向国家重大需求, 寻找新的应用突破口, 如膜法盐湖提锂、高含盐废水的处理等。针对特定的分离物系, 基于限域传质机制, 设计构建高效的限域效应膜孔道, 并研究分离膜放大规律, 形成原创性基础研究-颠覆性技术-重大工程应用的完整创新链。

符号说明

- μ —— 化学位, J/mol
- μ_0 —— 平衡态化学位, J/mol
- K —— 传质系数
- J —— 传质速率, m/s

References

- [1] ZHU Y D, ZHOU J, LU X H, *et al.* Molecular simulations on nanoconfined water molecule behaviors for nanoporous material applications[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2013, **15**(2): 191-205.
- [2] HOLT J K, PARK H G, WANG Y M, *et al.* Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes[J]. *Science*, 2006, **312**(5776), 1034-1037.
- [3] FORNASIERO F, PARK H G, HOLT J K, *et al.* Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, **105**(45), 17250-17255.
- [4] PETER A, Membrane water transport and aquaporins: looking back[J]. *Biology of the Cell*, 2005, **97**(6), 355-356.
- [5] JIA Y X, LI H L, WANG M, *et al.* Carbon nanotube: Possible candidate for forward osmosis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **75**(1), 55-60.
- [6] ALEXIADIS A, KASSINOS S. Self-diffusivity, hydrogen bonding and density of different water models in carbon nanotubes[J]. *Molecular Simulation*, 2008, **34**(7): 671-678.
- [7] SHI W, LUEBKE D R. Enhanced gas absorption in the ionic liquid 1-n-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([hmim][Tf₂N]) confined in silica slit pores: A molecular simulation study[J]. *Langmuir*, 2013, **29**(18): 5563-5572.
- [8] SPARREBOOM W, BERG A V D, EIJKEL J C T. Transport in nanofluidic systems: a review of theory and applications[J]. *New Journal of Physics*, 2010, **12**: 015004.
- [9] GIOVAMBATTISTA N, ROSSKY P J, DEBENEDETTI P G. Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates[J]. *Physical Review E*, 2006, **73**: 041604.
- [10] AGRAWAL K V, SHIMIZU S, DRAHUSHUK L W, *et al.* Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, **12**: 267-273.
- [11] THOMAS J A, MCGAUGHEY A J H. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes[J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(9): 2788-2793.
- [12] KATAOKA T, TSURU T, NAKAO S I, *et al.* Permeation equations developed for prediction of membrane performance in pervaporation, vapor permeation and reverse-osmosis based on the solution-diffusion model[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1991, **24**(3): 326-333.
- [13] OKADA T, MATSUURA T. A new transport model for pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, **59**(2): 133-149.
- [14] 陆小华, 吉远辉, 刘洪来, 非平衡热力学在界面传递过程中的应用[J]. *中国科学-化学*, 2011, **41**(9): 1540-1547. LU X H, JI Y H, LIU H L. Non-equilibrium thermodynamics analysis and its application in interfacial mass transfer[J]. *Science China Chemistry*, 2011, **41**(9): 1540-1547.
- [15] CHEN H M, HUNG W S, LO C H, *et al.* Free-volume depth profile of polymeric membranes studied by positron annihilation spectroscopy: layer structure from interfacial polymerization[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(21): 7542-7557.
- [16] CAO W, TOW G M, LU L H, *et al.* Diffusion of CO₂/CH₄ confined in narrow carbon nanotube bundles[J]. *Molecular Physics*, 2016, **114**(16-17): 2530-2540.
- [17] WANG Y Y, XU J B, YANG C. Fluid inhomogeneity within nanoslits and deviation from Hagen-Poiseuille flow[J]. *AIChE J*, 2017, **63**(2):834-842.
- [18] RUAN Y, ZHU Y D, ZHANG Y M, *et al.* Molecular dynamics study of Mg²⁺/Li⁺ separation via biomimetic graphene-based nanopores: the role of dehydration in second shell[J]. *Langmuir*, 2016, **32**(51): 13778-13786.
- [19] HUANG K, LIU G P, LOU Y Y, *et al.* A Graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(27): 6929-6932.
- [20] HUANG K, LIU G P, SHEN J, *et al.* High-efficiency water-transport channels using the synergistic effect of a hydrophilic polymer and graphene oxide laminates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**(36): 5809-5815.
- [21] SHEN J, LIU G P, JIN W Q, *et al.* Membranes with Fast and Selective Gas-Transport Channels of Laminar Graphene Oxide for Efficient CO₂ Capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 578-582.
- [22] SHEN J, LIU G P, HUANG K, *et al.* Subnanometer Two-Dimensional Graphene Oxide Channels for Ultrafast Gas Sieving[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**, 3398-3409.
- [23] WANG S F, WU Y Z, ZHANG N, *et al.* A highly permeable graphene oxide membrane with fast and selective transport nanochannels for efficient carbon capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**: 3107-3112.
- [24] HE GW, XU MZ, ZHAO J, *et al.* Bioinspired ultrastrong solid electrolytes with fast proton conduction along 2D channels[J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(28): 1605898.
- [25] JI J Y, LIU J L, LAI L F, *et al.* In situ activation of nitrogen-doped graphene anchored on graphite foam for a high capacity anode[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(8), 8609-8616.
- [26] CHEN L, SHI G S, SHEN J, *et al.* Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, **550**, 380-383.
- [27] GE X L, HE Y B, GUIVER M D, *et al.* Alkaline anion-exchange membranes containing mobile ion shuttles[J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(18): 3467-3472.
- [28] YANG Z J, GUO R, EVANS R M, *et al.* Highly conductive anion exchange membranes from microporous tröger's base polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **128**(38): 11671-11674.
- [29] Rangnekar N, Elyassi B, Caro J, *et al.* Zeolite membranes – a review and comparison with MOFs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**: 7128-7154.
- [30] GE L, WU B, LI Q H, *et al.* Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, **498**: 192-200.