

На правах рукописи



**ЧЕРНОВА ЕКАТЕРИНА АЛЕКСАНДРОВНА**

**МАССОПЕРЕНОС ПАРОВ И ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ В ПРОСТРАНСТВЕННО-  
ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И  
МИКРОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность

02.00.04 – физическая химия

05.17.18 – мембраны и мембранная технология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва-2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах

**Научные руководители:**

доктор химических наук, член-корреспондент  
РАН, профессор  
**Лукашин Алексей Викторович**

кандидат химических наук, доцент  
**Елисеев Андрей Анатольевич**

**Официальные оппоненты:**

**Альмяшева Оксана Владимировна**  
доктор химических наук, доцент, заведующая  
кафедрой физической химии, ФГАОУ ВО  
«Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)»

**Фарносова Елена Николаевна**  
кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО  
«Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева»

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Институт проблем  
химической физики» Российской академии наук

Защита состоится «18» апреля 2019 года в 11:00 на заседании Диссертационного Совета Д 002.021.02 при ИОНХ РАН по адресу 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и на сайте <http://www.igic.ras.ru>.

Автореферат разослан «14» марта 2019 года

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



**Рюмин М.А.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

На сегодняшний день, очистка природных и технологических газовых смесей от конденсирующихся компонентов является одной из важнейших задач в процессах компримирования газов для предприятий электроники, химической и пищевой промышленности, пневматических систем, а также для подготовки природного и попутного нефтяного газа к трубопроводному транспорту. Для удаления конденсирующихся компонентов из газовых смесей в настоящее время широко используются адсорбционные, абсорбционные и криогенные технологии. Однако, данные технологии являются крайне энергоемкими в связи с необходимостью охлаждения потока воздуха или нагрева адсорбента/абсорбента для регенерации. Известной альтернативой традиционным технологиям является мембранное газоразделение. Данная технология не требует существенных энергозатрат, а также позволяет значительно сократить капитальные вложения в оборудование за счет уменьшения массогабаритных характеристик устройств. При этом, эффективность мембранной технологии во многом определяется проницаемостью и селективностью материала мембраны, а также ее долговременной стабильностью по отношению к внешним воздействиям.

В настоящее время, для очистки газов от конденсирующихся компонентов предложены полимерные мембраны, обладающие термодинамической селективностью (полидиметилсилоксан, полимеры с внутренней микропористостью, полинорборнены) [1], неорганические мембранные материалы (анодный оксид алюминия, цеолиты) [2; 3], а также композиционные мембраны, получаемые добавлением неорганического компонента в полимерную матрицу [4]. В то же время, практически единственным полимерным мембранным материалом, нашедшим технологическое применение для удаления конденсирующихся компонентов из газовых смесей, является полидиметилсилоксан, а проблема эффективного мембранного удаления паров воды из природных и технологических газов остается нерешенной вследствие недостаточной селективности мембран по отношению к парам воды. Таким образом, разработка мембранных материалов с улучшенными характеристиками для удаления конденсирующихся компонентов из газовых смесей является актуальной задачей.

Проницаемость и селективность мембран напрямую связаны с микроструктурными параметрами, такими, как размер и геометрия пор в случае неорганических мембран, и характеристики свободного объема в случае полимерных материалов. В связи с этим, в настоящее время, наблюдается достаточно большой интерес к исследованию полимеров, обладающих большим свободным объемом (полимеры с внутренней микропористостью, полинорборнены). Однако, наличие в структуре полимерной пленки неравновесного свободного объема приводит к его быстрой деградации, связанной с уменьшением внутренней микропористости в полимере в результате коллапса элементов свободного объема. Поэтому, одним из подходов, направленных на увеличение стабильности микропористых полимерных материалов является стабилизация неравновесных элементов свободного объема путем добавления в полимерную матрицу неорганической фазы (цеолиты, углеродные нанотрубки, графен), либо фиксации полимерного материала в наноразмерных каналах жесткой неорганической матрицы. При этом, особый интерес представляет выявление размерных эффектов, которые могут проявляться при соответствии размера подвижных сегментов макромолекул (сегмента Куна) с характерными размерами каналов жесткой матрицы. Кроме того, взаимодействие конденсирующихся компонентов с

полимером может приводить к пластификации полимера и увеличению коэффициентов диффузии газов через мембрану, резко снижая ее селективность. Данная проблема также может быть решена путем фиксации молекул полимера в жестком каркасе.

Альтернативой полимерным мембранам является использование неорганических материалов в процессах газоразделения. Гораздо большая жесткость структуры неорганического каркаса позволяет избежать проблем пластификации материала и химической устойчивости мембран. В то же время, капиллярная конденсация паров в каналах мембраны позволяет ожидать одновременного увеличения проницаемости и селективности процесса разделения. Увеличение проницаемости в этом режиме течения обусловлено Лапласовским давлением в жидкости, а увеличение селективности происходит за счет блокировки межслоевого пространства конденсатом. Данный эффект наиболее ярко проявляется в пространственно-ограниченных низкоразмерных системах – наноканалах и нанощелях. Особый интерес в этой связи привлекают недавно разработанные мембраны на основе оксида графена. Данный 2D-материал позволяет легко формировать мембраны и дешев в производстве, что открывает широкие перспективы его промышленного применения [5; 6]. Однако вопрос о механизме газоразделения в оксиде графена остается открытым, ввиду отсутствия информации о взаимосвязи между его микроструктурой и газотранспортными характеристиками.

Следует отметить, что объемные мембраны, как на основе полимеров, так и на основе оксида графена, невыгодны с экономической и технологической точки зрения, поэтому наиболее эффективный путь представляется в создании композиционных мембран на их основе. Таким образом, в мембранном материаловедении на данный момент обозначены, как минимум, две актуальные взаимосвязанные задачи: с одной стороны – улучшение свойств существующих полимерных мембран, с другой стороны – разработка новых мембранных материалов для создания композиционных мембран с улучшенной микроструктурой и газотранспортными характеристиками. В связи с этим, целью данной работы является разработка физико-химических основ методов формирования новых композиционных мембранных материалов на основе оксида графена и микропористых полимеров с контролируемой газопроницаемостью и селективностью для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей и установление механизмов массопереноса в пространственно-ограниченных системах.

Для достижения указанной цели, был решен ряд взаимосвязанных задач:

1. Формирование композиционных мембран на основе нанолитов оксида графена различной морфологии на суппортах анодного оксида алюминия с различным диаметром пор.

2. Формирование композиционных мембран, содержащих пространственно-ограниченные полимеры в каналах жесткой оксидной матрицы анодного оксида алюминия с различным диаметром пор с использованием полимеров с различной сегментальной подвижностью: полимера с внутренней микропористостью (PIM-1), поли[3-(триметилсилил)трициклононена-7] (PTCN-Si) и полидиметилсилоксана (ПДМС).

3. Исследование микроструктуры и газотранспортных характеристик композиционных мембран. Выявление взаимосвязей микроструктуры и газотранспортных характеристик композиционных мембран по индивидуальным компонентам и в условиях разделения газовых смесей. Установление основных механизмов транспорта постоянных и конденсирующихся газов в пространственно-ограниченных системах и выявление основных закономерностей газоразделения в зависимости от внешних условий. Определение влияния

фактора геометрического ограничения на газотранспортные характеристики и процессы физического старения в композиционных мембранах.

4. Определение оптимальных условий проведения процессов высокоэффективного удаления конденсирующихся компонентов из газовых смесей и возможности использования полученных мембран для осушения газовых смесей по воде и конденсирующимся углеводородам.

В качестве **объектов исследования** в работе использованы композиционные мембраны, сформированные на основе тонких селективных слоев на основе микропористых полимеров, обладающих различной сегментальной подвижностью: полимера с внутренней микропористостью (PIM-1), поли[3-(триметилсилил)трициклононена-7] (PTCN-Si) и полидиметилсилоксана (ПДМС), а также на основе оксида графена с различной морфологией и размером частиц. В качестве пористых суппортов для формирования мембран, а также в качестве жесткой матрицы, позволяющей реализовать условия пространственного ограничения в работе использованы мембраны анодного оксида алюминия с различным диаметром пор в диапазоне от 10 до 80 нм, а также асимметричные мембраны анодного оксида алюминия с диаметром пор, изменяющимся по толщине мембраны.

#### **Научная новизна работы:**

1. Определена количественная взаимосвязь между параметрами микроструктуры мембран на основе оксида графена (пористость, размер частиц, межплоскостное расстояние) и газотранспортными характеристиками мембран, в том числе проницаемостью и селективностью по постоянным газам и парам воды.
2. Установлено, что массоперенос паров воды в мембранах оксида графена реализуется по механизму капиллярной конденсации при высоких парциальных давлениях ( $P > 0,2P_0$ ). Показано, что в этих условиях массоперенос паров воды может быть описан в рамках модели вязкого течения. Определены основные закономерности изменения проницаемости мембран оксида графена по парам воды в зависимости от относительной влажности, а также перепада парциальных и общих давлений на мембране.
3. Предложен способ стабилизации газотранспортных характеристик мембран оксида графена в условиях перепада общего давления на мембране путем армирования пространственной структуры селективных слоев при помощи нанолент оксида графена.
4. Измерены значения газопроницаемости и идеальной селективности композиционных мембран на основе микропористых полимеров (полимер с внутренней микропористостью (PIM-1), поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7] (PTCN-Si)), пространственно-ограниченных в каналах жестких матриц анодного оксида алюминия с диаметром каналов от 20 до 80 нм по постоянным и конденсирующимся газам.
5. Определены особенности формирования композиционных мембран на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах жесткой матрицы анодного оксида алюминия. Предложена модель, объясняющая газотранспортные характеристики пространственно-ограниченных полимеров и основанная на снижении сегментальной подвижности макромолекул в адсорбционном слое на границе «полимер-анодный оксид алюминия», толщина которого определяется размером сегмента Куна макромолекул.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Методика формирования мембран на основе оксида графена, предложенная в данной работе, позволяет получать высокоселективные покрытия толщиной 50-110 нм с контролируемой пористостью (10-70%) за счет варьирования морфологии и размера частиц

оксида графена. Полученные селективные покрытия могут быть использованы в процессах химической технологии для осушения газовых смесей.

2. Закономерности массопереноса газов и паров через композиционные мембраны на основе оксида графена, полученные в данной работе, могут быть использованы для разработки высокоэффективных мембран для процессов осушения газовых смесей по воде, а также для одновременного осушения и удаления кислых компонентов из газовых смесей. Показано, что в промышленных условиях проводить разделение на мембранах следует при максимально высоком парциальном давлении паров воды со стороны пермеата и при минимальном перепаде общего давления на мембране с целью сохранения пространственной структуры оксида графена. Достигнутые в работе значения удельного потока паров воды через мембрану (более  $10^3$  л/(м<sup>2</sup>·ч)), при селективности газоразделения по паре H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, равной 13000 позволяют реализовать энергоэффективное и коммерчески оправданное осушение газов за счет снижения капитальных вложений.

3. Композиционные мембраны на основе смеси нанолитов и нанолент оксида графена проявляют высокую устойчивость к действию перепадов давления, и могут быть применимы для осушения газов при повышенных давлениях в процессах химической технологии.

4. Закономерности массопереноса газов и паров в высокопроницаемых полимерах в условиях геометрического ограничения, могут быть использованы для создания мембран нового поколения для разделения газовых смесей, содержащих конденсирующиеся и постоянные газы. Данные результаты также представляют фундаментальную значимость для объяснения механизмов массопереноса в композиционных мембранах.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Разработаны физико-химические основы метода формирования тонких (толщиной 50-110 нм) высокоселективных слоев на основе оксида графена с контролируемой микроструктурой, пористостью и газопроницаемостью путем нанесения водно-метанольных суспензий нанолитов и нанолент оксида графена на суппорты анодного оксида алюминия. С помощью предложенного подхода сформированы мембраны, обладающие проницаемостью по парам воды до  $10^5$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) при селективности разделения пары H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, равной 13000.

2. Установлены основные закономерности массопереноса постоянных и конденсирующихся газов через композиционные мембраны на основе селективных слоев оксида графена. Показано, что проницаемость мембран уменьшается в ряду: H<sub>2</sub>O >> CH<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>S > O<sub>2</sub> ~ N<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, независимо от морфологии и размера частиц оксида графена. При этом, массоперенос постоянных газов подчиняется закону кнудсеновской диффузии, а массоперенос паров воды через селективные слои оксида графена осуществляется по механизму капиллярной конденсации. Показано, что наряду с транспортом газов по диффузионным каналам между слоями оксида графена, вклад в проницаемость воды вносит массоперенос через дефекты в нанолитах оксида графена. Впервые установлено, что массоперенос паров воды через мембраны оксида графена определяется парциальным давлением как со стороны сырьевого потока, так и со стороны пермеата, а также общим перепадом давления на мембране. Установлено, что данный эффект связан с изменением межплоскостного расстояния оксида графена и соответствующим изменением ширины диффузионных щелей в условиях изменяемой влажности. При этом, проницаемость мембран по воде при высоких парциальных давлениях ( $P > 0,2P_0$ ) может быть рассчитана в рамках модели вязкого течения (течение Пуазейля), а снижение проницаемости мембран по воде при наличии перепада общего давления объясняется уменьшением межплоскостного расстояния под действием механических напряжений.

3. Установлено, что армирование пространственной структуры селективных покрытий на основе нанолентов оксида графена путем внедрения нанолент оксида графена, позволяет повысить устойчивость композиционных мембран к перепадам давления за счет создания гибких несжимаемых каналов, препятствующих сужению диффузионных путей в селективных покрытиях. Необратимая потеря проницаемости композиционных мембран, содержащих наноленты оксида графена (5-15%), после нагружения не превышает 10%/атм.

4. Впервые сформированы композиционные мембраны на основе микропористых полимеров (полимер с внутренней микропористостью PIM-1, а также поли[3-(триметилсилил)трициклононена-7] (PTCN-Si)) пространственно-ограниченных в каналах анодного оксида алюминия диаметром 20-80 нм. Методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения установлено, что на интерфейсе «анодный оксид-полимер» формируется адсорбционный слой с пониженной локальной сегментальной подвижностью. Данный адсорбционный слой является лимитирующим в процессе диффузии газов через полученные композиционные мембраны. Установлено, что геометрическое ограничение существенно ограничивает массоперенос постоянных газов через полимер. При этом, проницаемость по конденсирующимся компонентам снижается несущественно за счет высокой сорбции данных компонентов в полимере, что приводит к резкому повышению идеальной селективности мембран. Максимальное значение идеальной селективности  $C_4H_{10}/CH_4$  составляет 1400 для композитов с диаметром каналов суппорта 21 нм, при идеальной селективности  $C_4H_{10}/CH_4$  для объемных мембран PIM-1, равной 62.

5. Установлено, что газотранспортные характеристики полимера в условиях геометрического ограничения определяются химической природой полимера и размером подвижных сегментов макромолекул (сегментом Куна). При этом, адсорбция полимера на поверхности каналов жесткой матрицы приводит к снижению сегментальной подвижности в адсорбционном слое и снижает проницаемость полимера по постоянным газам. Установлено, что селективность разделения газовых смесей на композиционных мембранах определяется коэффициентами диффузии компонентов смеси, которые зависят от степени сегментальной подвижности пространственно-ограниченных макромолекул.

#### **Апробация работы:**

Результаты работы доложены на международной конференции "Permea-2016" (Прага, Чехия, май 2016), на международной конференции "Химическая технология функциональных наноматериалов-2017", (Москва, Россия, ноябрь 2017), на LI школе ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017, Санкт Петербург, Россия, март 2017), на XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017" (МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, апрель 2017), а также на Всероссийском форуме «Новые материалы-2018» (Москва, Россия, 27-29 ноября 2018).

#### **Публикации в статьях, включенных в перечень ВАК:**

Материалы диссертационной работы опубликованы в 8 работах, в том числе в 4 статьях, рецензируемых в журналах, входящих в Перечень Всероссийской Аттестационной Комиссии РФ и индексируемых в базе Web of Science, а также в 4 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

#### **Вклад автора в диссертационную работу:**

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных автором в период с 2015 по 2018 гг. Личный вклад автора в работу: постановка цели и задач исследования, разработка и оптимизация методик формирования образцов, измерение газотранспортных характеристик образцов, обработка, анализ и интерпретация результатов,

а также подготовка научных статей к публикации. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» в пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 6. Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах. Диссертационная работа также соответствует паспорту специальности 05.17.18 – «мембраны и мембранная технология» в пунктах: 1. Принципы создания материалов для мембран. Способы получения и свойства мембран из органических и неорганических материалов. Разработка методов синтеза мембран с заранее заданными свойствами; 2. Теория мембранных процессов, механизмы переноса компонентов через мембраны различной природы. Кинетика мембранного транспорта; 3. Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофильтрационных, первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей и мембранном катализе.

Работа проведена на базе кафедры наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (Номер соглашения 14.604.21.0177, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0177), Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-29-05285-офи\_м), а также Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-3756.2018.3).

#### **Объем и структура работы:**

Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включает в себя 52 рисунка и 40 таблиц. В списке цитируемой литературы 136 ссылок. Структура диссертации содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, выводы, список цитируемой литературы и два приложения.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Введение**

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи, показана научная новизна, представлены положения, выносимые на защиту, и практическая значимость работы.

### **2. Литературный обзор**

Обзор литературы включает в себя четыре основных раздела. В первом разделе рассмотрены основные механизмы массопереноса в пористых и непористых мембранах. Во втором разделе проанализированы методы получения и особенности микроструктуры оксида графена и мембран на его основе. Особое внимание уделено влиянию метода формирования мембран на их газотранспортные характеристики, взаимосвязи межслоевого пространства в мембранах с их проницаемостью по воде, а также устойчивости мембран при перепадах давления. В третьем разделе обсуждается микроструктура и газотранспортные характеристики микропористых полимеров с термодинамической селективностью, рассмотрены особенности микроструктуры и физико-химических свойств полимеров в условиях пространственного ограничения. Четвертый раздел посвящен микроструктуре и



транспортным свойствам анодного оксида алюминия, рассмотрена возможность их применения в качестве суппортов для композиционных мембран. По итогам анализа литературных данных определены ключевые нерешенные задачи в области применения композиционных мембран на основе оксида графена и микропористых полимеров для осушения газов и газовых смесей. На основании выявленных задач, исследования в данной диссертационной работе поделены на два взаимосвязанных блока. Первый блок исследований направлен на изучение газотранспортных характеристик композиционных мембран на основе оксида графена, установление взаимосвязи между газотранспортными характеристиками и микроструктурой мембран, а также на разработку способа повышения устойчивости данных мембран к перепадам давления и определение оптимальных условий их применения в процессах осушения газов. Второй блок направлен на исследование микроструктуры и газотранспортных характеристик композиционных мембран на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах анодного оксида алюминия, а также на установление взаимосвязи между характеристиками полимеров (сегмент Куна, химическая природа полимера) и их проницаемостью в условиях пространственного ограничения.

### 3. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть работы включает детальное описание методов получения композиционных мембран и экспериментальные методы анализа микроструктуры и функциональных характеристик полученных образцов.

#### *Получение композиционных мембран*

Композиционные мембраны были получены в несколько этапов. На первом этапе, получали суппорты на основе анодного оксида алюминия с диаметром пор 10-80 нм методом анодного окисления высокочистого алюминия (99,999%) в растворах 0,3 М  $H_2C_2O_4$  и 0,3 М  $H_2SO_4$  в интервале напряжений анодирования 10-120 В. В случае анодного окисления при напряжениях 40 и 25 В, анодирование проводили в две стадии для получения микроструктуры с гексагональным упорядочением пор по всей толщине анодного оксида [2]. На втором этапе, на полученные мембраны-суппорты наносили селективные слои на основе оксида графена, а также на основе микропористых полимеров.

Для получения композиционных мембран на основе системы «оксид графена-анодный оксид алюминия» использовали оксиды графена с различной предысторией, морфологией и размером частиц (таблица 1). Образцы оксида графена были получены модифицированным методом Хаммерса [7; 8]. Для нанесения использовались водно-метанольные суспензии, получаемые разбавлением исходных водных суспензий метанолом.

*Таблица 1. Типы оксида графена, используемые для получения композиционных мембран*

Оксид графена	Расшифровка	Размер частиц, нм
TEGO	ОГ*, полученный окислением терморасширенного графита	3300±1000
MFGO	ОГ, полученный окислением среднечешуйчатого графита	730±100
CNT-GO	ОГ, полученный окислением одностенных углеродных нанотрубок	140±20

\*ОГ – оксид графена

Формирование селективных покрытий на основе оксида графена на суппортах анодного оксида алюминия проводили методом нанесения на вращающуюся подложку, а также методом фильтрации под давлением. В первом случае водно-метанольные суспензии с концентрацией 0,5-1 мг/мл наносили на суппорты с диаметром каналов от 10 до 80 нм при скорости вращения 1500-2800 об/мин. Мембраны на основе смеси нанолитов и нанолент

оксида графена для испытаний под давлением, готовили аналогично, путем нанесения смешанных суспензий с концентрацией нанолент 5-15%. Для обозначения образцов использовали шифр, включающий тип оксида графена использованный при нанесении, а также средний диаметр пор мембраны-суппорта. Например, обозначение MFGO/ААО-10 соответствует образцу, полученному нанесением среднечешуйчатого оксида графена на мембрану-суппорт из анодного оксида алюминия с диаметром пор 10 нм.

Композиционные мембраны на основе систем «микропористый полимер-анодный оксид алюминия» получали путем нанесения полимерного раствора на вращающийся суппорт, используя вакуумный прижим для инфильтрации полимерного раствора внутрь пор суппорта (глубина вакуума ~0,03 бар). Для приготовления селективных покрытий использовали полимеры различной химической природы и структуры: полимер с внутренней микропористостью (PIM-1), аддитивный полинорборнен поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7] (PTCN-Si) и полидиметилсилоксан (PDMS). Для выяснения влияния степени пространственного ограничения на газотранспортные параметры полимера, селективные покрытия наносили на суппорты с диаметром пор от 20 до 80 нм. Для обозначения образцов использован шифр, включающий сокращенное название полимера, а также средний диаметр пор мембраны-суппорта. Например, шифр образца PIM-1/ААО-40 соответствует мембране, полученной путем нанесения полимера PIM-1 на суппорт со средним диаметром пор 40 нм.

#### ***Методы исследования***

В данной работе был использован ряд взаимодополняющих аналитических методов, направленных на изучение:

1) особенностей микроструктуры и однородности селективных слоев композиционных мембран: растровая электронная микроскопия (РЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), метод малоуглового рассеяния синхротронного излучения, метод рефлектометрии на синхротронном источнике, спектроскопия люминесценции, оптическая спектроскопия;

2) функциональных свойств композиционных мембран: измерение газопроницаемости по индивидуальным газам и газовым смесям в условиях различного компонентного состава сырьевого потока и при перепадах давления; метод газовой хроматографии и пьезоэлектрического микровзвешивания для измерения сорбционных характеристик полученных мембран по постоянным газам и парам.

#### **4. Результаты и обсуждение**

##### ***Микроструктура и газотранспортные характеристики мембран на основе анодного оксида алюминия***

Пористые суппорты анодного оксида алюминия, сформированные в работе, были охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, а также была измерена их газопроницаемость по постоянным газам. Было показано что микроструктура мембран характеризуется высокой степенью упорядоченности прямых цилиндрических каналов, диаметр которых контролируемо варьируется в диапазоне 10-80 нм, а дисперсия по размерам не превышает 15%. Пористость мембран составила 8-10%. Транспорт газов в мембранах анодного оксида хорошо описывается режимом кнудсеновской диффузии: проницаемость мембран обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы газа. Проницаемость мембран практически линейно возрастает с увеличением диаметра пор,

варьируясь (по N<sub>2</sub>) от 8 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·бар·ч) для мембран с диаметром пор 10 нм толщиной 100 мкм до ~40 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·бар·ч) для мембран с диаметром пор ~80 нм толщиной 100 мкм.

### ***Микроструктура композиционных мембран на основе оксида графена***

Исследование микроструктуры композиционных мембран на основе оксида графена методом растровой электронной микроскопии показало возможность формирования сплошных селективных слоев оксида графена независимо от размера нанолентов в исходных суспензиях (рис. 1).

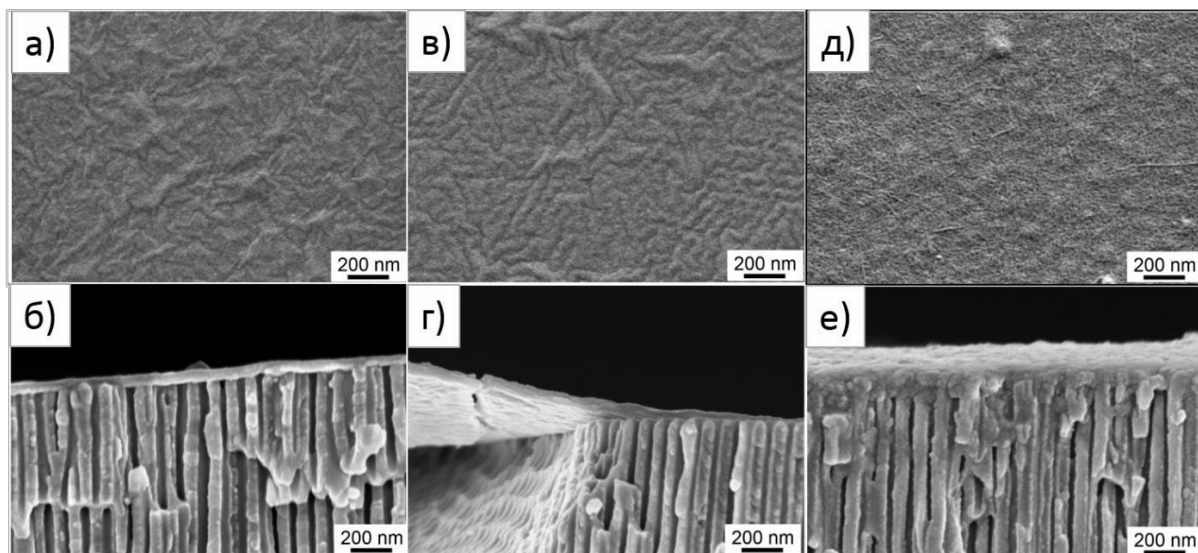


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности и скола селективных слоев оксида графена, нанесенных на мембраны ААО-40 из суспензий оксида графена с различной предысторией: а), б) TEGO/ААО-40; в), г) MFGO/ААО-40; д), е) CNT-GO/ААО-40.

Мембраны TEGO/ААО-40 и MFGO/ААО-40 характеризуются ровной гофрированной поверхностью, что косвенно подтверждает расположение нанолентов оксида графена параллельно плоскости суппорта. В то же время, для мембран CNT-GO/ААО-40 на основе нанолента оксида графена характерна более пористая и шероховатая поверхность, что связано с неупорядоченным переплетением нанолента, которое, тем не менее, ведет к формированию сплошного покрытия. Согласно микрофотографиям сколов образцов (рис 1, б, г, е), толщина селективных слоев оксида графена составляет 50-110 нм. Толщина слоев существенно меньше среднего размера частиц оксида графена, что свидетельствует о преимущественном расположении нанолентов и нанолента в плоскости суппорта. Практически одинаковая толщина селективных слоев для всех образцов объясняется спецификой метода их формирования: при нанесении на вращающийся суппорт эффективность фиксации нанолентов оксида графена на поверхности мембраны пропорциональна локальному потоку растворителя через мембрану. Таким образом, в случае, когда наноканалы суппорта уже перекрыты оксидом графена, препятствующим переносу растворителя через суппорт, фиксации нанолентов не происходит, что и ограничивает толщину формируемых покрытий. При этом, наблюдается обратная зависимость между толщиной селективного покрытия и размером частиц оксида графена.

Толщина селективных слоев, определенная методом РЭМ, не коррелирует с интенсивностью комбинационного рассеяния на образцах (таблица 2), что связано с различной пористостью селективных слоев. Так как в данном случае определить точное значение пористости селективных слоев прямыми методами не представляется возможным, была проведена ее косвенная оценка на основании толщины слоя, определенной методом

РЭМ, и общего содержания углерода, определяемого по интегральной интенсивности сигналов КР на  $sp^2$  и  $sp^3$ -углеродных атомах (интенсивность D+G-мод). Независимую оценку пористости также проводили по данным спектроскопии поглощения в видимом диапазоне. Количество оксида графена в образцах, рассчитанное по данным КР-спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения взаимно соответствует, что подтверждает применимость предложенного подхода. Пористость пленок оксида графена рассчитывали, принимая пористость TEGO, равной 10% [9; 10]. Согласно расчету, селективные слои в образцах TEGO/AAO-40 и MFGO/AAO-40 характеризуются одинаковыми значениями пористости, в то время как пористость мембран CNT-GO/AAO-40 существенно выше вследствие неоднородной упаковки сильно анизотропных нанолент оксида графена, что подтверждается данными РЭМ (рис. 1).

Таблица 2. Параметры микроструктуры селективных слоев оксида графена согласно статистическому анализу карт КР

Образец	Размер частиц, нм	Толщина слоя, нм	Интенсивность D+G-мод*	Оптическое поглощение на 500 нм**	Пористость (расчет), %
TEGO/AAO-40	3300±1000	50±5	1,56±0,1	0,120	10±5
MFGO/AAO-40	730±100	65±5	2,05±0,2	0,129	10±5
CNT-GO/AAO-40	140±20	110±10	1,00±0,1	0,099	70±10

\* нормализована на минимальную среднюю интенсивность селективного слоя образца CNT-GO/AAO-40

\*\* относительно оптического поглощения анодного оксида алюминия, равного 0,065

По данным РФЭС, наибольшее содержание кислорода в нанолитах оксида графена характерно для образцов TEGO и MFGO (таблица 3).

Таблица 3. Данные РФЭС для селективных покрытий на основе оксида графена различной природы

Образец	содержание атомных групп, %					Отношение C:O
	C1s			O1s		
	C-C	C-O	C=O	C=O	C-OH	
TEGO/AAO-40	40,2	52,3	7,5	11,5	88,5	1,7:1
MFGO/AAO-40	38,7	52,5	8,8	12,6	87,4	1,7:1
CNT-GO/AAO-40	56,4	37,9	5,7	17,1	82,9	2,2:1

Согласно данным методов дифракции рентгеновского излучения и рентгеновской рефлектометрии на синхротронном источнике, все мембраны иллюстрируют наличие *in-plane* текстуры с межплоскостным расстоянием ~0,88 нм (при парциальном давлении паров воды ~1200 Па), однако полуширина дифракционных максимумов увеличивается с уменьшением размера нанолитов, что свидетельствует о возрастании количества изогнутых нанолитов оксида графена, расположенных под углом к плоскости. Наличие таких листов в мембранах оксида графена, очевидно, соответствует дефектам упаковки нанослоев.

Таким образом, согласно структурным исследованиям, уменьшение размера нанолитов оксида графена ведет к увеличению пористости покрытий и возрастанию количества дефектов упаковки нанослоев. Эти тенденции позволяют ожидать повышения эффективности транспорта паров воды и потери газовой селективности с уменьшением размеров нанолитов оксида графена.

### Газотранспортные характеристики композиционных мембран на основе оксида графена

Газотранспортные характеристики мембран изучали в двух режимах:

*1 режим:* транспорт индивидуальных газов. В этом режиме давление со стороны сырьевой смеси составляло 1 бар или было равно равновесному давлению над жидкой фазой

(в случае воды), остаточное давление со стороны пермеата не превышало  $3,2 \cdot 10^{-5}$  бар.

2 режим: транспорт газовых смесей. В данном режиме контролировали парциальное давление отдельных компонентов в сырьевом потоке, при этом, со стороны пермеата регистрировали давление проникающих компонентов. Общее давление поддерживали за счет обдувки мембраны потоком чистого газа-носителя (гелий). Данный режим использовали для измерения зависимости потока газов через мембрану от парциального давления паров воды и общего перепада давления.

Проницаемость мембран по чистым компонентам, измеренная в первом режиме убывает в ряду:  $H_2O \gg CH_4 > H_2S > O_2 \sim N_2 > CO_2 > C_4H_{10}$  (таблица 4) и подчиняется закону кнудсеновской диффузии (за исключением паров воды) [11], при этом влияние также оказывает газокинетический диаметр и полярность молекул газа [12].

Таблица 4. Газотранспортные характеристики мембран на основе оксида графена

Образец	Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)								$\alpha_{H_2O/N_2}$ (смесь H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> при 0,8 P <sub>0</sub> , 1 бар)
	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (смесь H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> при 0,8 P <sub>0</sub> , 1 бар)	
Кинетический диаметр газа, нм	0,380	0,364	0,346	0,360	0,330	0,430	0,265		
$1/\sqrt{M}$ , моль <sup>0,5</sup> /г <sup>0,5</sup>	0,25	0,19	0,18	0,17	0,15	0,13	0,235		
TEGO/AAO-10	5,5	3,2	2,9	----	2	1,1	77	27770	6637
TEGO/AAO-40	8,9	4,2	3,6	11,6	1,7	1,6	128	31140	7414
TEGO/AAO-120	14,3	6,5	5,8	8,4	2,5	3,0	193	64720	9883
MFGO/AAO-10	7,9	6,7	8,0	----	6,1	1,8	85,2	23710	3550
MFGO/AAO-40	15,2	6,4	10	5,6	7,5	3,0	94,7	68100	10640
MFGO/AAO-40-p*	32,7	32,5	30,4	----	21,8	5,8	26,4	9440	290
MFGO/AAO-120	13,9	8	6,8	6,7	4	3,1	208	106100	13260
CNT-GO/AAO-10	210,7	279,7	197,5	----	159,1	68	403	26520	95
CNT-GO/AAO-40	281,2	282,7	247	241,7	188,7	90,4	1950	75500	267

\* Мембрана получена методом фильтрации под давлением

Наблюдается пропорциональность между проницаемостью мембран и диаметром каналов суппорта. Согласно измерениям проницаемости газовых смесей (режим 2), с изменением влажности сырьевого потока наблюдается существенное изменение проницаемости мембран по воде (таблица 4, рис. 2, а), что связано с постепенным расширением межслоевого пространства. Исследование мембран с диаметром пор суппорта от 10 до 80 нм позволило выявить вклады различных каналов транспорта газов в селективных слоях оксида графена в общую проницаемость мембраны, поскольку соотношение размеров наночастиц оксида графена и каналов суппорта определяет возможность полного или частичного перекрытия устья поры наночастицей. В целом, чем больше размер пор суппорта и меньше размер наночастиц оксида графена, тем выше вероятность пересечения устья поры краями наночастиц. Следует отметить, что размер частиц оксида графена в образцах TEGO/AAO-10 и MFGO/AAO-10 превышает размер каналов в мембране-суппорте AAO-10 на два порядка, что должно существенно ограничивать транспорт газа на интерфейсе «оксид графена/оксид алюминия». Однако, данного эффекта экспериментально не наблюдается, что свидетельствует о существенном вкладе массопереноса молекул воды через наночастицы оксида графена. Эффективность данного механизма транспорта, по-видимому, определяется малым энергетическим барьером диффузии воды через дефекты в наночастицах оксида

графена.

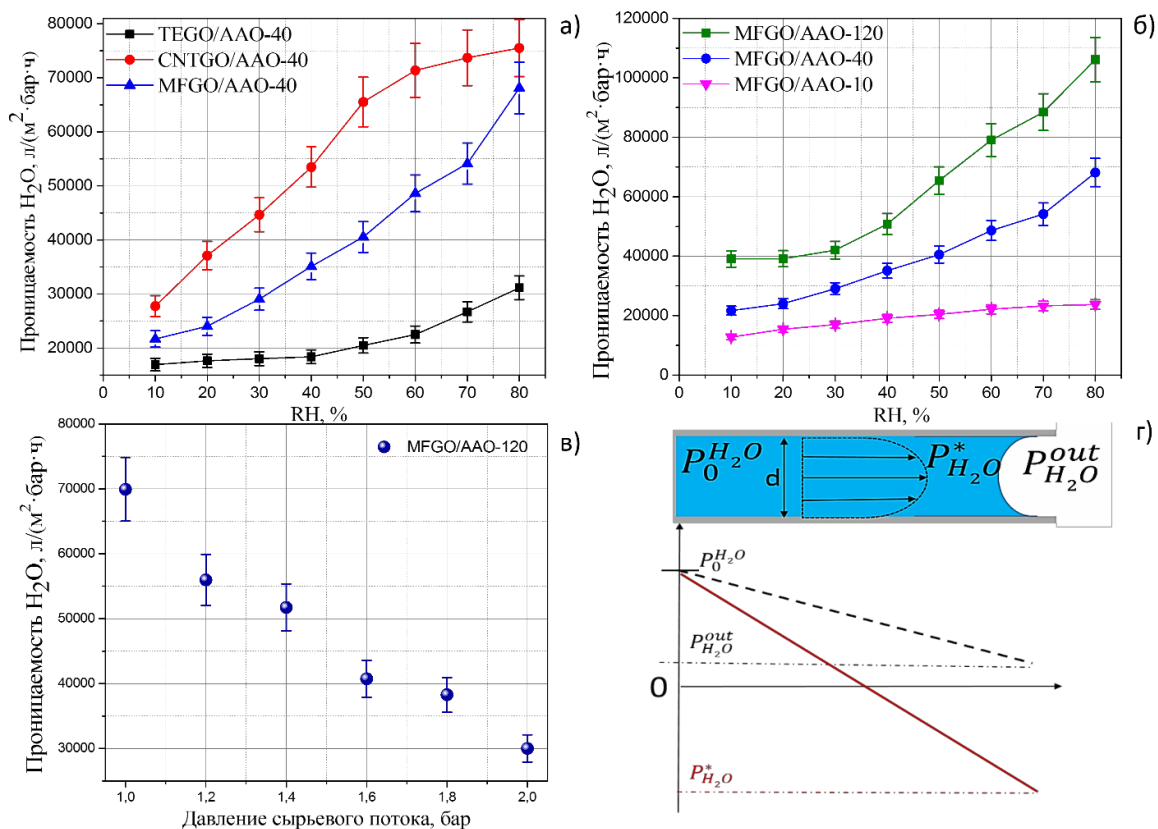


Рисунок 2. а) Зависимость проницаемости мембран на основе оксида графена различной предыстории от влажности сырьевого потока; б) Зависимость проницаемости мембран MFGO/AAO с различным диаметром пор суппорта; в) Зависимость проницаемости мембраны MFGO/AAO-120 от давления сырьевого потока ( $P_{H_2O} = 2400$  Па); г) Схема транспорта воды в межслоевом пространстве оксида графена в рамках модели вязкого течения и капиллярной конденсации

Благодаря низкой проницаемости по постоянным газам, максимальная селективность для пары  $H_2O/N_2$  достигается для мембран MFGO/AAO. На рис. 2, б показана эволюция проницаемости по воде для мембран на основе MFGO, нанесенного на суппорты с различным диаметром пор. Проницаемость мембран нелинейно возрастает с увеличением влажности газа, что свидетельствует об изменении межслоевого расстояния оксида графена под действием паров воды. Максимальная проницаемость, равная  $\sim 10^5$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), достигается для мембраны MFGO/AAO-120, что соответствует проницаемости оксида графена по жидкой воде (80 кг/(м<sup>2</sup>·бар·ч)) [13]. Данный факт свидетельствует о массопереносе молекул воды по механизму капиллярной конденсации в межслоевом пространстве оксида графена. Для подтверждения реализации механизма капиллярного транспорта в работе был проведен расчет проницаемости в рамках модели вязкого течения жидкости по модифицированному уравнению Пуазейля для транспорта конденсата в нанощели, принимая перепад давления в жидкой фазе равным Лапласовскому давлению под мениском (рис. 2, г):

$$J = \frac{D(d - d_g)^3}{12\mu l} \Delta P = \frac{D(d - d_g)^3}{12\mu l} \frac{4\sigma}{d}$$

где  $J$  – поток, м<sup>3</sup>/с;  $D$  – ширина диффузионного канала, м;  $\mu$  – динамическая вязкость, Па·с;  $\sigma$

– поверхностное натяжение, Н/м;  $l$  – длина диффузионного пути, м;  $d$  – межслоевое расстояние в оксиде графена при данной влажности;  $d_g$  – межслоевое расстояние в сухом оксиде графена, м.

Рассчитанное значение проницаемости мембраны в условиях эксперимента ( $P_{H_2O} = 1200$  Па) составило  $35200$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), что удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями проницаемости мембран и подтверждает реализацию предложенного механизма транспорта паров в мембранах оксида графена.

Следует отметить, что высоких значений проницаемости по воде удается достичь только в случае нулевого перепада общего давления и малого перепада парциального давления паров воды на мембране (рис. 2, а, б). При повышении давления сырьевого потока до 0,2 МПа, мембрана MFGO/AAO-120 теряет более 50% исходной проницаемости (рис. 2, в), что может быть связано с деинтеркаляцией молекул воды из межслоевого пространства оксида графена в условиях одноосного гидростатического сжатия селективного слоя. При этом, напряженное состояние мембраны создается за счет реакции опоры мембраны-суппорта. В таком случае снижение проницаемости мембраны может быть объяснено уменьшением размера нанощелей в оксиде графена. Для подтверждения структурных изменений в оксиде графена были проведены исследования проницаемости мембраны MFGO/AAO-120-40-10 (толщина пленки 55 нм) при мониторинге межслоевого расстояния в оксиде графена методом малоугловой дифракции рентгеновского излучения. На первом этапе определяли межслоевое расстояние в оксиде графена в зависимости от влажности сырьевого потока (шифры MFGO/AAO-20Pa, MFGO/AAO-800Pa, MFGO/AAO-2250Pa, где число указывает парциальное давление паров воды в сырьевом потоке, Па). Согласно полученным данным, при росте влажности от 1 до 100%, в результате интеркаляции воды, межслоевое расстояние оксида графена увеличивается в 1,5 раза: от 7,3 Å до 11,2 Å (таблица 5).

Таблица 5. Влияние влажности, парциального давления паров воды и общего перепада давления на проницаемость композиционных мембран оксида графена

Образец	RH <sub>in</sub> , %	RH <sub>out</sub> , %	ΔP <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	ΔP <sub>общ</sub> , МПа	d, Å	P	
						P <sub>эксп</sub>	P <sub>расч</sub>
MFGO/AAO-20Pa	1	-	0	0	7,3	-	-
MFGO/AAO-800Pa	40	-	0	0	8,5	-	-
MFGO/AAO-2250Pa	100	-	0	0	11,2	-	-
MFGO/AAO-2250Pa-550Pa	100	20	1700	0	10,0	67000	47400
MFGO/AAO-2250Pa-200Pa	100	7	2050	0	9,87	41647	36200
MFGO/AAO-2250Pa-60Pa-0,1MPa	100	2	2190	0,1	9,1	14600	20300
MFGO/AAO-300Pa-60Pa-0,1MPa	13	2	240	0,1	7,9	1840	-

При приложении градиента парциального давления паров воды (шифры MFGO/AAO-2250Pa-550Pa, MFGO/AAO-2250Pa-200Pa, где числа указывают парциальное давление паров воды в сырьевом и пермеатном потоке, Па), межслоевое расстояние в оксиде графена существенно уменьшается по сравнению с равновесным значением для влажности сырьевого потока, но, при этом, существенно превышает равновесное значение межслоевого расстояния для влажности пермеата. При уменьшении парциального давления паров воды межслоевое расстояние незначительно уменьшается (на 0,13 Å), однако проницаемость мембраны падает почти в 1,5 раза (образец MFGO/AAO-2250Pa-200Pa). Данные наблюдения

позволяют заключить, что транспорт воды ограничивается внешними слоями оксида графена со стороны пермеата. При приложении дополнительного общего градиента давления на мембране (шифры MFGO/AAO-2250Pa-60Pa-0,1MPa, MFGO/AAO-300Pa-60Pa-0,1MPa, где первые числа указывают парциальное давление паров воды в сырьевом и пермеатном потоке, соответственно, а последнее число – перепад общего давления на мембране), наблюдается резкое уменьшение проницаемости мембран. Это сопровождается существенным уменьшением межслоевого расстояния, вызванного деформацией мембраны под действием одноосного нагружения.

На основании представленных данных можно заключить, что транспорт воды в селективных слоях на основе оксида графена реализуется по механизму капиллярной конденсации с учетом динамического изменения ширины межслоевых каналов. Проницаемость мембран оксида графена определяется значениями парциального давления паров воды со стороны сырьевого потока и со стороны пермеата, а также общим перепадом давления на мембране. Эти результаты свидетельствуют о необходимости реализации осушения газов на мембранах оксида графена при максимально допустимых парциальных давлениях воды и минимальном перепаде общего давления. Кроме того, деформация мембран при нагружении оказывается частично необратимой, что может объясняться перестройкой структуры мембраны. Необратимое снижение проницаемости мембран может достигать 50% (рис. 2, в). Для стабилизации мембран при перепаде общего давления, в микроструктуру мембран были введены наноленты оксида графена для формирования гибких несжимаемых каналов между нанолентами оксида графена, устойчивых к перепадам давления (рис. 3, а). Мембраны, содержащие наноленты, проявили более высокую устойчивость при перепадах давления при необратимом снижении проницаемости не более 10% (рис 3, б, в).

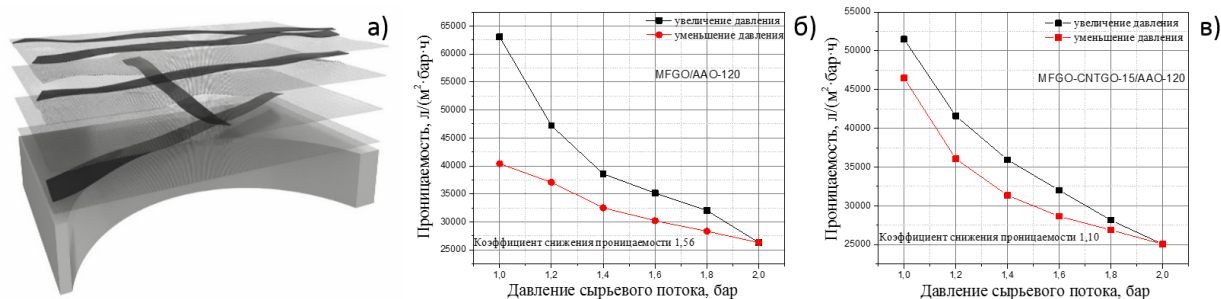


Рисунок 3. а) схема армирования мембраны оксида графена; Зависимость проницаемости мембран от перепада давления: б) MFGO/AAO-120; в) MFGO-CNTGO-15/AAO-120 (селективный слой мембраны содержит 15% нанолент оксида графена).

Таким образом, транспорт постоянных газов в мембранах оксида графена осуществляется преимущественно через дефекты упаковки нанолентов по механизму кнудсеновской диффузии, а транспорт паров воды реализуется по механизму капиллярной конденсации, как через дефекты упаковки нанолентов, так и непосредственно через межслоевое пространство, причем существенный вклад в проницаемость мембран вносит транспорт через дефекты в нанолентах оксида графена. При этом, ширина межслоевого пространства в мембранах оксида графена динамически изменяется в зависимости от парциального давления паров воды и перепада давления на мембране. Высокие показатели проницаемости и селективности разделения  $H_2O/N_2$ , открывают перспективы технологического применения мембран на основе оксида графена.



**Микроструктура композиционных мембран на основе микропористых полимеров, пространственно ограниченных в каналах анодного оксида алюминия**

Для стабилизации эффектов капиллярного транспорта конденсирующихся компонентов газовых смесей в работе были рассмотрены композиционные мембраны на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах анодного оксида алюминия. Согласно проведенным исследованиям, микроструктура композиционных мембран на основе полимеров РІМ-1 и полинорборнена представлена внешним слоем, средняя толщина которого составляет 0,5-1 мкм и внутренним слоем, сформированным макромолекулами полимера, пространственно-ограниченными в порах анодного оксида алюминия. Доказательством инфильтрации полимеров в поры суппорта являются микрофотографии реплик селективных слоев, на которых представлены массивы нановолокон полимера, повторяющие форму каналов суппорта. На микрофотографии реплики селективного слоя на основе полимера РІМ-1 видно, что нановолокна являются частично полыми (см. вставка на рис. 4, б), что может свидетельствовать о формировании микропустот внутри волокон полимера, размер которых меньше либо соизмерим с диаметром каналов суппорта (рис.4, д).

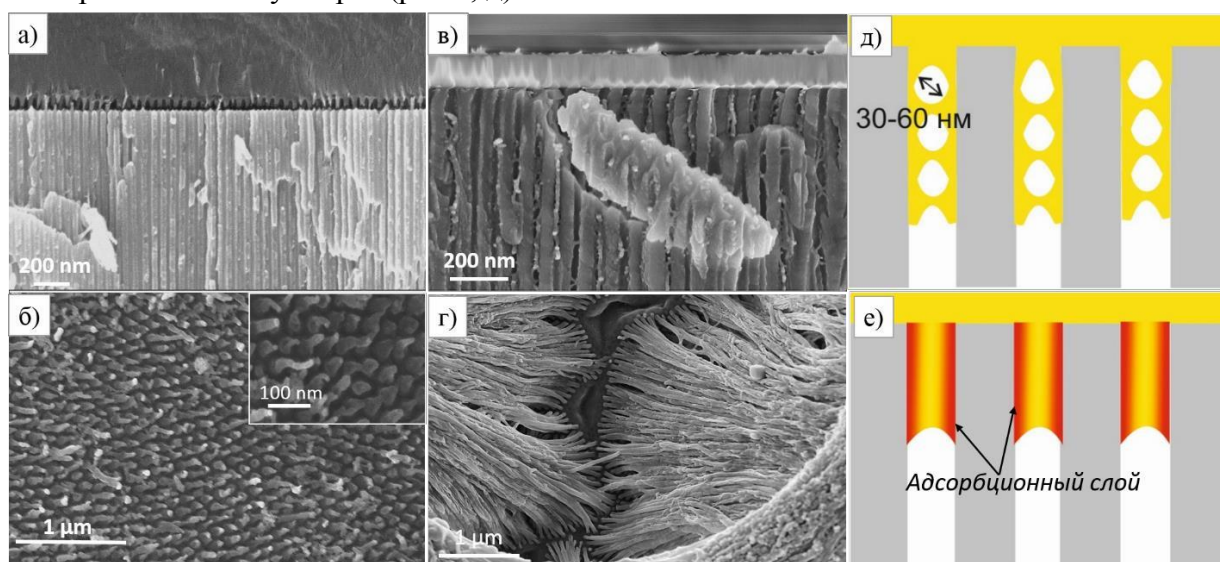


Рисунок 4. Микрофотографии сколов и реплик селективных слоев композиционных мембран на основе: а), б) полимера с внутренней микропористостью РІМ-1; в), г) аддитивного поли[3-(триметилсилил)трициклононена-7]; д),е) – схемы возможной микроструктуры микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах жесткой матрицы.

Более детальный анализ микроструктуры композиционных мембран был проведен методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения на мембранах РІМ-1/ААО-25 и РІМ-1/ААО-40, предварительно смоченных гексаном, для создания контраста на рассеивающих интерфейсах газ/полимер и газ/ААО в процессе испарения гексана. Согласно полученным результатам (таблица 6), для обоих образцов наблюдается одинаковая закономерность: в первые секунды эксперимента (~30 с), соответствующие испарению гексана из открытых пор, появляется рассеивающая плотность в диапазонах, соответствующих среднему расстоянию между центрами пор (периодичности) суппорта: ~95 нм для образца РІМ-1/ААО-40, и ~75 нм для образца РІМ-1/ААО-25. Периодичность для анодного оксида алюминия составляет 100 нм (ААО-40) и 65 нм (ААО-25). При дальнейшем испарении гексана, наблюдается смещение максимумов в область больших векторов рассеяния, соответствующих характеристическим размерам рассеивающих объектов ~30-60

нм, что может быть отнесено к испарению гексана из закрытых микропустот в образце. В соответствии с полученными данными, полимер не полностью заполняет поры ААО, формируя пустоты, размер которых практически достигает размеров поры. На основании этого, можно предложить модель микроструктуры полимера в каналах анодного оксида алюминия (рис. 4, д), согласно которой внутри нановолокон, образованных макромолекулами полимера в каналах жесткой матрицы, формируются полости, не оказывающие сопротивление массопереносу газов в полимере.

*Таблица 6. Характеристики рассеивающей плотности в разностных спектрах малоуглового рассеяния синхротронного излучения композиционных мембран.*

Спектр	Квантиль P <sub>5</sub> , нм	Максимум, нм	D <sub>int</sub> (ААО)* нм [14]	Квантиль P <sub>95</sub> , нм
РІМ-1/ААО-40, 30 с	126	95,5	100	65,4
РІМ-1/ААО-40, 30+ с	69	59,8	100	44,9
РІМ-1/ААО-25, 30 с	140	74,8	65	36,9
РІМ-1/ААО-25, 30+ с	118	73,9	65	39,3

\*D<sub>int</sub> (ААО) - периодичность (расстояние между центрами пор) в анодном оксиде алюминия

**Газотранспортные характеристики композиционных мембран на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах анодного оксида алюминия**

В таблице 7 представлена газопроницаемость композиционных мембран РІМ-1/ААО. Для более наглядного представления данных по изменению проницаемости, был рассчитан коэффициент снижения проницаемости P<sup>L</sup>:

$$P^L = \frac{P_C}{P_{ref}}$$

где P<sub>C</sub> – проницаемость композиционной мембраны с геометрически ограниченным полимером, л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), P<sub>ref</sub> – проницаемость мембраны сравнения (объемной пленки без пространственно-ограниченного полимера), л/(м<sup>2</sup>·бар·ч).

*Таблица 7. Проницаемость композиционных мембран РІМ-1/ААО.*

Параметр	Газ				
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Кинетический диаметр молекулы газа, нм [15]	0,330	0,346	0,364	0,380	0,430
Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)					
Объемная пленка РІМ-1, 6 мкм	980±49	230±11	91±4	120±6	7460±473
РІМ-1/ААО-25	420±18	77 ±37	9±4	8±2	11400±547
РІМ-1/ААО-40	380±19	147±7	30±2	24±1	13500±800
РІМ-1/ААО-60	360±12	120±6	36±2	18±2	3970±198
РІМ-1/ААО-100	341±17	63±3	19±1	10±1	2760±140
РІМ-1/ААО-120	346±13	54±3	18±1	15 ±1	2820±141
Коэффициент снижения проницаемости					
РІМ-1/ААО-25	2,3	3	10	15	0,65
РІМ-1/ААО-40	2,6	1,6	3	5	0,55
РІМ-1/ААО-60	2,7	1,9	2,5	6,7	1,9
РІМ-1/ААО-100	2,9	3,7	4,8	12	2,7
РІМ-1/ААО-120	2,9	4,3	5,1	8	2,6

Практически для всех мембран наблюдается резкое снижение проницаемости по постоянным газам, а максимальные значения коэффициента снижения проницаемости приходится на диффузию азота и метана, как наименее растворимых в полимере газов.

Наблюдается существенное уменьшение коэффициентов снижения проницаемости по постоянным газам с увеличением диаметра пор матриц. Следует отметить, что пространственное ограничение не оказывает существенного влияния на проницаемость по конденсирующимся компонентам ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{CO}_2$ ), что вызвано, в первую очередь, высокой растворимостью этих газов в полимерной матрице ( $S(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 80 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{бар})$ [16],  $S(\text{CO}_2) = 31 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{бар})$ [17]). По-видимому, сорбция газов в полимере способствует повышению сегментальной подвижности, снижая адгезию полимерных цепей к стенкам пор оксида, вследствие чего влияние геометрического ограничения практически исчезает. Существенное снижение проницаемости мембран по постоянным газам при практически неизменной проницаемости по конденсирующимся компонентам приводит к резкому повышению идеальной селективности мембран. Максимальное значение идеальной селективности  $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$  достигает 1400 для композитов с диаметром каналов суппорта 21 нм (рис. 5, а).

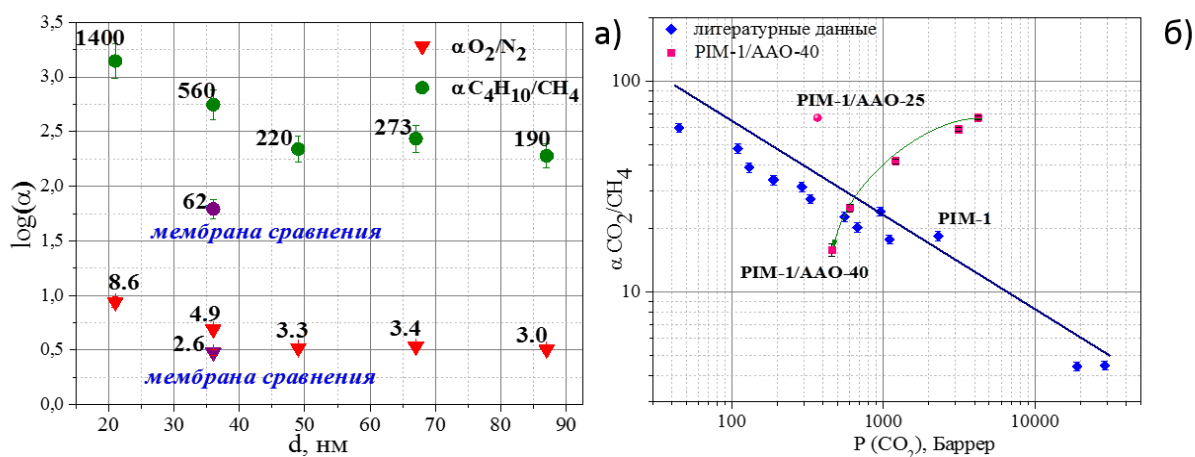


Рисунок 5. а) Селективность композиционных мембран в зависимости от диаметра пор суппорта б) композиционные мембраны PIM-1/AAO на диаграмме Робсона

Для изучения влияния природы полимера на его транспортные характеристики в условиях геометрического ограничения, были получены мембраны PTCN-Si/AAO на основе гидрофобного полинорборнена с сегментом Куна 6 нм, а также мембраны PDMS/AAO, на основе полидиметилсилоксана с сегментом Куна 1,4 нм. Для мембран PTCN-Si/AAO наблюдалось снижение проницаемости, но отклик на пространственное ограничение оказался значительно слабее: идеальная селективность  $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$  возросла лишь в 3 раза. Для мембран PDMS/AAO эффект пространственного ограничения не наблюдался. В качестве примера, в таблице 8 представлены некоторые данные по проницаемости и селективности указанных композиционных мембран.

Таблица 8. Проницаемость и селективность композиционных мембран на основе полинорборнена и полидиметилсилоксана.

Образец	Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)		$\alpha(\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4)$
	$\text{CH}_4$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	
PTCN-Si/AAO-25	64±3	2310±116	36±2
PTCN-Si/AAO-80	79±4	2737±137	18,2±1
Объемная пленка PTCN-Si, 1 мкм	370±18	4750±238	12,9±2
PDMS/AAO-40	17,3	412,4	23,8
PDMS/AAO-10-40	19,5	422	22,2

Наблюдаемый эффект объясняется различием химической природы и размера сегмента Куна исследуемых полимеров. Можно предположить, что в результате адгезии

полимера к стенкам пор анодного оксида алюминия на интерфейсе «полимер-поверхность поры» формируется адсорбционный слой макромолекул с пониженной сегментальной подвижностью, толщина которого пропорциональна размеру сегмента Куна полимера (рис. 4, е). Действительно, для полимера с внутренней микропористостью PIM-1 величина сегмента Куна достигает размеров самой макромолекулы (50-60 нм), в результате чего толщина адсорбционного слоя может полностью перекрывать сечение поры, существенно затрудняя диффузию постоянных газов. Более того, присутствие полярных функциональных групп в макромолекулах PIM-1 усиливает адгезию к поверхности суппорта, что повышает жесткость адсорбционного слоя. С другой стороны, макромолекулы полиноборнена гидрофобны и характеризуются меньшим размером сегмента Куна, что существенно снижает толщину адсорбционного слоя и отклик полимера на пространственное ограничение. Для гибкоцепного полимера PDMS эффекта пространственного ограничения не наблюдается в связи с очень малым размером сегмента Куна. Таким образом, взаимодействие полимера с матрицей и размер подвижных сегментов (сегментов Куна) являются ключевыми факторами, определяющими газотранспортные характеристики полимера в условиях геометрического ограничения.

Поскольку максимальные значения идеальной селективности разделения постоянных и конденсирующихся газов достигнуты на мембранах PIM-1/ААО, данные мембраны были протестированы в процессах массопереноса газовых смесей. Показано, что в случае транспорта смесей  $C_4H_{10}/CH_4$  и  $CO_2/CH_4$  на мембранах PIM-1/ААО, эффект пространственного ограничения практически нивелируется, а реальная селективность достигает уровня, несущественно превышающего показатели объемной мембраны. При этом, максимальная селективность разделения смеси 50/50 мол.%  $C_4H_{10}/CH_4$  достигает значения 16,3 при давлении 2 бар, что можно считать удовлетворительным для процесса газоразделения. Фактор разделения  $CO_2/CH_4$  достигает максимального значения 20,8 при разделении смеси с содержанием 70 мол.%  $CH_4$  при давлении 1 бар. Для более детального объяснения данного эффекта, была изучена сорбция индивидуальных компонентов (н-бутан, метан) и их смесей в полимере PIM-1 хроматографическим методом. Было показано, что величины сорбционной емкости метана в условиях сорбции индивидуального компонента ( $c_{CH_4} = 4,85 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^3$ ) и газовой смеси ( $c_{CH_4} = 4,87, 4,94, 4,67 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^3$  для бинарных смесей с содержанием метана 90, 86 и 75 об.%, соответственно) при парциальном давлении метана 1 бар практически не отличаются. На основании данных результатов сделан вывод, что рост проницаемости метана в условиях разделения смесей вызван увеличением коэффициента диффузии компонента в полимере в результате пластифицирующего действия молекул бутана. Определение влияния микроструктуры пространственно-ограниченного полимера на сорбционную емкость композиционных мембран, было проведено методом пьезоэлектрического микровзвешивания. Установлено, что сорбционная емкость пространственно-ограниченного полимера существенно превышает сорбционную емкость объемных пленок PIM-1, что может объясняться сорбцией конденсирующихся газов в микропустотах, сформированных макромолекулами полимера в каналах анодного оксида алюминия.

Для оценки долговременной устойчивости мембран, была экспериментально изучена эволюция проницаемости мембран PIM-1/ААО-40 во времени, а также при их активации метанолом. Для исследования изменения коэффициентов диффузии и сорбции н-бутана в процессе старения мембран, было проведено измерение time-lag зависимостей транспорта бутана и их теоретическое описание. Было показано, что описание полученных зависимостей

возможно только с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии бутана в полимере. Кроме того, при длительном выдерживании состаренного полимера в бутане, наблюдается рост коэффициента сорбции, вызванный структурными перегруппировками в полимере. Установлено, что с течением времени проницаемость мембран существенно снижается, а селективность разделения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  возрастает за счет быстрого уменьшения проницаемости полимера по метану. На диаграмме Робсона представлены характеристики композиционных мембран PIM-1/AAO, а также тренд снижения селективности  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  в процессе физического старения мембран PIM-1/AAO-40 (рис. 5, б).

Таким образом, в условиях пространственного ограничения удается повысить идеальную селективность микропористых полимеров за счет существенного снижения их проницаемости по постоянным газам. Механизм повышения селективности связан с формированием лимитирующего слоя макромолекул с пониженной сегментальной подвижностью цепей, толщина которого пропорциональна размеру сегмента Куна полимера. Однако, в условиях разделения смесей, реальная селективность полимера оказывается существенно ниже значений идеальной селективности вследствие увеличения коэффициента диффузии постоянных газов, вызванного повышением сегментальной подвижности цепей при сорбции молекул конденсирующихся компонентов.

### **ВЫВОДЫ:**

1. Разработаны физико-химические основы метода формирования высокоселективных мембран на основе оксида графена с контролируемой пористостью и газопроницаемостью путем нанесения водно-метанольных суспензий нанолентов и нанолент оксида графена на суппорты анодного оксида алюминия. Показано, что размер и морфология частиц оксида графена оказывают ключевое влияние на микроструктуру и транспортные характеристики селективных слоев. Предложенный подход позволяет сформировать мембраны, характеризующиеся проницаемостью по парам воды вплоть до  $10^5$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) при селективности  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 > 13000$ .
2. Установлены ключевые закономерности массопереноса в композиционных мембранах на основе оксида графена. Показано, что проницаемость мембран уменьшается в ряду:  $\text{H}_2\text{O} \gg \text{CH}_4 > \text{H}_2\text{S} > \text{O}_2 \sim \text{N}_2 > \text{CO}_2 > \text{C}_4\text{H}_{10}$ . При этом, массоперенос постоянных газов подчиняется закону диффузии Кнудсена, а транспорт паров воды реализуется по механизму капиллярной конденсации. Наряду с диффузией газов между нанолентами оксида графена, вклад в общий массоперенос вносит диффузия через дефекты в нанолентах. Впервые показано, что проницаемость мембран оксида графена по отношению к парам воды определяется перепадом парциального давления, а также перепадом общего давления на мембране. Показано, что данное явление связано с динамическим изменением размера каналов между нанолентами оксида графена в условиях варьируемой влажности. При высоких значениях парциальных давлений ( $P > 0,2P_0$ ), массоперенос паров воды может быть описан в рамках модели вязкого течения.
3. Показано, что структура оксида графена деформируется при одноосном нагружении, что проявляется в сжатии межслоевого пространства и приводит к значительному снижению проницаемости мембран (~50 %/атм) под действием избыточного давления. Для повышения стабильности мембран оксида графена по отношению к перепадам давления, предложен способ формирования гибких несжимаемых каналов внутри мембран за счет внедрения нанолента оксида графена. При внедрении 5-15% нанолента в композиционные мембраны, необратимая потеря проницаемости после нагружения не превышает 10%/атм.

4. Впервые сформированы композиционные мембраны на основе микропористых полимеров (полимер с внутренней микропористостью (PIM-1), а также поли[3-(триметилсилил)трициклононена-7] (PTCN-Si)) пространственно-ограниченных в каналах жестких матриц анодного оксида алюминия с варьируемым диаметром каналов. Установлено, что геометрическое ограничение существенно снижает проницаемость полимеров по постоянным газам, за счет уменьшения подвижности полимерных цепей в приповерхностном адсорбционном слое на стенках пор мембраны. При этом, проницаемость по конденсируемым компонентам практически не изменяется за счет высокой растворимости данных компонентов в полимере. Степень геометрического ограничения увеличивается с уменьшением диаметра каналов пористого суппорта. Данный эффект позволяет достичь роста идеальной селективности мембран с диаметром каналов суппорта ~21 нм по паре C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> до 1400, при идеальной селективности C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> объемных мембран PIM-1 равной 62.
5. Установлено, что адсорбция полимера на поверхности каналов матрицы и размер подвижных сегментов (сегментов Куна) являются ключевыми факторами, определяющими газотранспортные характеристики полимера в условиях геометрического ограничения. Предложена модель, объясняющая газотранспортные характеристики пространственно-ограниченных полимеров, основанная на снижении сегментальной подвижности макромолекул в приповерхностном адсорбционном слое, толщина которого пропорциональна размеру сегмента Куна макромолекул.

#### **Список цитируемой литературы:**

1. Baker, R.W., Low, B.T. Gas separation membrane materials: A perspective. // *Macromolecules*. 2014. V.47. N.20. P.6999–7013.
2. Petukhov, D.I., Napolskii, K.S., Berekchiyan, M. V., Lebedev, A.G., Eliseev, A.A. Comparative study of structure and permeability of porous oxide films on aluminum obtained by single- and two-step anodization. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2013. V.5. N.16. P.7819–7824.
3. Kosinov, N., Gascon, J., Kapteijn, F., Hensen, E.J.M. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. // *Journal of Membrane Science*. 2016. V.499. P.65–79.
4. Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S., Wang, R. Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review. // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2013. V.12. P.84–107.
5. Athanasekou, C., Pedrosa, M., Tsoufis, T., Pastrana-Martínez, L.M., Romanos, G., Favvas, E. et al. Comparison of self-standing and supported graphene oxide membranes prepared by simple filtration: Gas and vapor separation, pore structure and stability. // *Journal of Membrane Science*. 2017. V.522. P.303–315.
6. Shin, Y., Liu, W., Schwenzer, B., Manandhar, S., Chase-Woods, D., Engelhard, M.H. et al. Graphene oxide membranes with high permeability and selectivity for dehumidification of air. // *Carbon*. 2016. V.106. P.164–170.
7. Marcano, D.C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. // *ACS Nano*. 2010. V.4. N.8. P.4806–4814.
8. Kosynkin D.V., Higginbotham A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. // *Nature*. 2007. V.458. P.872-876.
9. Shruthi, T.K., Kumar, M.S., Arjunan, M., Pratap, A., Chandrasekaran, N. Graphene oxide aided structural tailoring of 3-D N-doped amorphous carbon network for enhanced energy storage. // *RSC Advances*. 2015. V.5. N.113. P.93423–93432.
10. Wei, L., Mao, Y. Enhanced hydrogen storage performance of reduced graphene oxide

- hybrids with nickel or its metallic mixtures based on spillover mechanism. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V.41. N.27. P.11692–11699.
11. Ibrahim, A., Lin, Y.S. Gas permeation and separation properties of large-sheet stacked graphene oxide membranes. // *Journal of Membrane Science*. 2018. V.550. P.238–245.
  12. Li, H., Song, Z., Zhang, X., Huang, Y., Li, S., Mao, Y. et al. Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation. // *Science*. 2013. V.342. N.6154. P.95 LP-98.
  13. Ma, J., Ping, D., Dong, X. Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review. // *Membranes*. 2017. V.7. N.3. article number 52.
  14. Napolskii, K.S., Roslyakov, I. V., Romanchuk, A.Y., Kapitanova, O.O., Mankevich, A.S., Lebedev, V.A. et al. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium. // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V.22. N.24. P.11922–11926.
  15. Breck, D.V. *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use*. John Wiley and Sons; 1974 – pp.771.
  16. Vopička, O., Friess, K., Hynek, V., Sysel, P., Zgažar, M., Šípek, M. et al. Equilibrium and transient sorption of vapours and gases in the polymer of intrinsic microporosity PIM-1. // *Journal of Membrane Science*. 2013. V.434. P.148–160.
  17. Li, P., Chung, T.S., Paul, D.R. Gas sorption and permeation in PIM-1. // *Journal of Membrane Science*. 2013. V.432. P.50–57.

#### **Публикации в статьях, включенных в перечень ВАК:**

1. **Chernova, E.** Enhanced gas separation factors of microporous polymer constrained in the channels of anodic alumina membranes / E. Chernova, D. Petukhov, O. Boytsova, A. Alentiev, P. Budd, Yu. Yampolskii, A. Eliseev // *Scientific reports* – 2016. – № 6. – P. 31183.
2. **Chernova, E.A.** The effect of geometric confinement on gas separation characteristics of additive poly[3-(trimethylsilyl)tricyclononene-7] / E.A. Chernova, M.A. Bermeshev, D.I. Petukhov, O.V. Boytsova, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2018. – vol. 9. - № 2. – P. 252–258.
3. **Chernova, E.A.**, Nanoscale architecture of graphene oxide membranes for improving dehumidification performance / E.A. Chernova, D.I. Petukhov, O.O. Kapitanova, O.V. Boytsova, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2018. – vol. 9. – № 5. – P. 614-621.
4. Пятков, Е.С. Подготовка нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации в порах асимметричных мембран анодного оксида алюминия / Е.С. Пятков, В.Н. Суртаев, Д.И. Петухов, **Е.А. Чернова**, А.В. Лукашин, К.А. Солнцев, А.А. Елисеев // *Нефтяное хозяйство*. – 2016. № 5. – С. 82-85.
5. **Chernova, E.A.** Gas transport across PIM-1 confined in the channels of anodic aluminum oxide / E.A. Chernova, D.I. Petukhov, A.A. Eliseev // *International Conference on Membrane Processes “Permea-2016”*, Prague. – 2016. – P.52.
6. Поярков, А.А. Исследование процессов массопереноса через поры нанометрового размера / А.А. Поярков, Е.С. Пятков, М.В. Берекчиян, **Е.А. Чернова**, А.В. Лукашин, В.Н. Суртаев, Д.И. Петухов, А.А. Елисеев // *LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017)*, Санкт Петербург. – 2017. – С.139
7. **Чернова, Е.А.** Управление проницаемостью полимерных мембран на наноуровне // тезисы докладов Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых учёных "Химическая технология функциональных наноматериалов", Москва. – 2017. - С. 285.
8. **Чернова, Е.А.** Композиционные мембраны на основе высокопроницаемых полимеров для процессов газоразделения // *Сборник материалов Четвертого междисциплинарного научного*

форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва. – 2018. – С. 729.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.х.н. А.В. Лукашину и к.х.н. А.А. Елисееву и всему коллективу кафедры наноматериалов факультета наук о материалах и кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.