

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

**ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ**

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., чл.-корр. РАН Лукашин А.В.

к.х.н., доц. Елисеев А.А.

Москва-2019

## Оглавление

1. Введение .....	4
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	12
2.1. Механизмы транспорта через мембранные материалы .....	12
2.1.1. Вязкое течение .....	12
2.1.2. Кнудсеновская диффузия .....	13
2.1.3. Поверхностная диффузия .....	13
2.1.4. Капиллярная конденсация .....	14
2.1.5. Конфигурационная диффузия .....	16
2.1.6. Механизм «растворение-диффузия» .....	17
2.2. Мембраны на основе оксида графена .....	19
2.2.1. Методы получения оксида графена .....	19
2.2.2. Получение, микроструктура и газотранспортные характеристики мембран на основе оксида графена .....	22
2.2.3. Межслоевое пространство в оксиде графена и его стабильность при перепадах давления ..	28
2.3. Полимерные мембраны .....	30
2.3.1. Полимер с внутренней микропористостью PIM-1 .....	30
2.3.2. Поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7] .....	34
2.3.3. Полидиметилсилоксан .....	36
2.3.4. Физическое старение и пластификация полимеров .....	38
2.3.5. Полимеры в условиях пространственного ограничения .....	41
2.4. Мембраны анодного оксида алюминия .....	44
2.5. Постановка задачи .....	47
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	50
3.1. Синтез мембран анодного оксида алюминия .....	50
3.2. Получение композиционных мембран .....	52
3.2.1. Получение композиционных мембран на основе оксида графена .....	52
3.2.2. Получение композиционных мембран на основе высокопроницаемых полимеров .....	54
3.3. Методы исследования .....	56
3.3.1. Растровая электронная микроскопия .....	56
3.3.2. Спектроскопия люминесценции .....	56
3.3.3. УФ-видимая спектроскопия .....	56
3.3.4. Исследование образцов методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения .....	57
3.3.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	58

3.3.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	59
3.3.7. Исследование транспортных характеристик мембран.....	59
3.3.8. Исследование сорбционных характеристик мембран .....	61
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	64
4.1. Микроструктура и газотранспортные характеристики мембран анодного оксида алюминия ..	64
4.2. Композиционные мембраны на основе оксида графена .....	66
4.2.2. Микроструктура мембран на основе оксида графена.....	67
4.2.3. Степень окисления оксида графена в селективных покрытиях .....	72
4.2.4. Межслоевое расстояние в селективных слоях оксида графена .....	74
4.2.5. Газотранспортные характеристики мембран на основе оксида графена.....	76
4.2.6. Влияние влажности на транспорт газов в мембранах оксида графена.....	87
4.2.7. Особенности микроструктуры и газотранспортных характеристик композиционных мембран на основе оксида графена, полученных различными методами .....	88
4.2.8. Устойчивость композиционных мембран на основе оксида графена под давлением .....	90
4.2.9. Оксид графена Броди.....	97
4.3. Мембраны на основе системы «микропористый полимер-анодный оксид алюминия» .....	98
4.3.1. Микроструктура мембран .....	99
4.3.2. Транспорт индивидуальных газов в композиционных мембранах.....	105
4.3.3. Транспорт смесей через композиционные мембраны PIM-1/ААО .....	111
4.3.4. Физическое старение селективных слоев в мембранах PIM-1/ААО.....	115
4.3.5. Транспорт воды в композиционных мембранах PIM-1/ААО .....	120
5. Выводы .....	125
6. Список литературы .....	127
Приложение I.....	138
Приложение II.....	139

## 1. Введение

**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) [1–5], неорганические мембраны (анодный оксид алюминия, мембраны на основе цеолитов) [6; 7], а также композиционные мембраны, получаемые добавлением неорганического компонента в полимерную матрицу [8–10]. 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,

полиноборнены). 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.

Немаловажным фактором при разработке мембранных материалов является возможное взаимодействие между проникающими газами и материалом мембраны. Взаимодействие конденсирующихся компонентов с полимером может приводить к пластификации материала мембраны и соответствующему увеличению подвижности полимерных цепей. Это ведет к 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 непосредственное 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 [11]. 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 [12–14]. 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 наночастиц 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 (РМ-1), поли[3-(триметилсилил)трициклононена-7] (РТСN-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 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/( $m^2 \cdot ч$ )), при селективности газоразделения по паре  $H_2O/N_2$ , 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/( $m^2 \cdot бар \cdot ч$ ) при селективности разделения пары  $H_2O/N_2$ , 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:  $H_2O \gg CH_4 > H_2S > O_2 \sim N_2 > CO_2 > C_4H_{10}$ , 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 нанолитов 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 композиционных мембран 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.

#### **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).

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.

#### **Апробация работы:**

Результаты работы доложены на международной конференции “Permea-2016” (Прага, Чехия, май 2016), на международной конференции со школой и мастер-классами для молодых учёных "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 по теме диссертационной работы:**

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.

#### **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 обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, а также выводы и список литературы.

## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 2.1. Механизмы транспорта через мембранные материалы

Для понимания связи транспортных характеристик с микроструктурой композиционных мембран на основе микропористых полимеров и оксида графена, необходимо рассмотреть фундаментальные принципы массопереноса газов в пространственно-ограниченных системах. Ниже кратко рассмотрены ключевые особенности механизмов вязкого течения, кнудсеновской диффузии, поверхностной диффузии, конфигурационной диффузии, «растворения-диффузии», а также транспорта в режиме капиллярной конденсации.

#### 2.1.1. Вязкое течение

Вязкое течение газа в пористой среде описывается в рамках модели ламинарного течения вязкой сжимаемой жидкости. Для разграничения механизмов кнудсеновской диффузии и вязкого течения используют число Кнудсена (отношение средней длины свободного пробега молекулы к размеру каналов мембраны):

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \quad 2.1.$$

Соответственно, вязкое течение доминирует, когда длина свободного пробега молекулы намного меньше диаметра каналов мембраны ( $\lambda \ll 0,1d$ ,  $K_n \ll 0,1$ ). В обратном случае, основным механизмом транспорта является кнудсеновская диффузия.

Поток через каналы в режиме вязкого течения осуществляется на основании уравнения Хагена-Пуазейля, являющегося частным решением уравнений Навье-Стокса. В таком случае, проницаемость мембраны рассчитывается по уравнению:

$$F = \frac{\pi d^4}{128\eta L} \frac{P_1 + P_2}{2P_2} \quad 2.2.$$

где  $L$  – толщина мембраны,  $\eta$  – вязкость газа,  $d$  – диаметр поры,  $P_1$  и  $P_2$  – давления на концах пор.

Поскольку проницаемость мембраны пропорциональна среднему давлению  $(P_1 + P_2)/2P_2$ , то, измеряя зависимость газопроницаемости мембран от давления можно оценить вклад вязкого течения в механизм массопереноса. Селективность транспорта газов для данного механизма практически отсутствует. Как правило, по механизму вязкого течения реализуется транспорт в макропористых мембранах, используемых в качестве суппортов для формирования композиционных мембранных материалов.

### 2.1.2. Кнудсеновская диффузия

Кнудсеновская диффузия реализуется, когда длина свободного пробега молекул пенетранта оказывается значительно больше размера каналов мембраны ( $\lambda \gg 10d$ ,  $K_n \gg 10$ ). Данный режим также называют эффузией или свободномолекулярным течением.

При определенной температуре, в газовой смеси молекулы с различной массой характеризуются одинаковой по величине кинетической энергией, определяемой как:

$$E_{\text{кин}} = \frac{M_j v_j^2}{2} \quad 2.3.$$

где  $M_j$  – молекулярная масса газа,  $v_j$  – средняя скорость молекул газа. В результате равенства кинетической энергии, отношение средних скоростей газов оказывается обратно пропорционально квадратному корню из молекулярных масс газов. Ввиду одинаковой длины свободного пробега молекулы для различных газов (ограниченной размером пор), проницаемость мембран в режиме кнудсеновской диффузии прямо пропорциональна обратному квадратному корню из молекулярной массы газа. Проницаемость мембраны в режиме кнудсеновской диффузии выражается уравнением:

$$F = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon r}{\tau \theta L} \sqrt{\frac{8}{\pi R T M}} \quad 2.4.$$

где  $\varepsilon$  – пористость мембраны,  $\tau$  – извилистость пор,  $r$  – радиус поры,  $\theta$  – коэффициент, вносящий поправку на диффузное отражение молекул от стенок пор,  $L$  – толщина мембраны.

Селективность кнудсеновского потока использовалась для разделения изотопов урана,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  [15]. Традиционным примером кнудсеновской диффузии являются мембраны анодного оксида алюминия [16]. Следует помнить, что в случае транспорта газовой смеси по механизму кнудсеновской диффузии разделение возможно только на основании разницы в молекулярных массах. В этом случае, легкие компоненты переходят в пермеат, что, как правило, экономически неэффективно.

### 2.1.3. Поверхностная диффузия

Одним из условий реализации механизма поверхностной диффузии является адсорбция молекул газа на поверхности каналов мембраны. Для описания транспорта по механизму поверхностной диффузии, предложены три ключевые модели: модель случайного блуждания (the random walk model), гидродинамическая (the hydrodynamic model) и прыжковая (the hopping model) модели [17].

Согласно гидродинамической модели, адсорбированные молекулы образуют тонкую жидкую пленку, которая скользит вдоль поверхности каналов мембраны. При этом,

суммарный поток молекул через мембрану складывается из объемного (вязкостный поток, кнудсеновская диффузия) и поверхностного потоков. В рамках прыжковой модели, транспорт молекул вдоль поверхности канала мембраны происходит за счет перехода между активными сорбционными центрами при превышении энергии активации. При этом, величина потока газа определяется расстоянием между активными центрами и скоростью перескока молекул. В рамках модели случайного блуждания, диффузия молекул происходит за счет случайных переходов между адсорбционными центрами.

Следует отметить, что модель случайного блуждания наиболее часто используется для практических расчетов в мембранном материаловедении. В рамках модели считается, что энергия активации при переходе молекулы из одного адсорбционного центра в другой, составляет определенную долю от теплоты адсорбции. Когда энергия активации превышает половину теплоты адсорбции, молекулы газа десорбируются с активных центров. Увеличение теплоты адсорбции молекул к поверхности каналов мембраны приводит к понижению подвижности молекул, в результате чего диффузия газа через мембрану затрудняется. Так, например, в работе [18] установлено, что в результате модификации мембран  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с помощью оксида магния образуются основные сорбционные центры. Сорбция кислых газов, например,  $\text{CO}_2$  на данных активных центрах приводит к снижению скорости их диффузии и общему понижению проницаемости мембраны. Аналогичный результат получен в работе [17]. Следует отметить, что по мере снижения размера каналов мембраны вклад механизма поверхностной диффузии в проницаемость мембраны растет. Механизм поверхностной диффузии был продемонстрирован в работе [19] на примере разделения газовой смеси  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  в каналах керамических мембран  $\text{Vycor}$ . Формирование адсорбированной пленки молекул сероводорода приводило к повышению проницаемости данного газа за счет поверхностного потока, в результате чего селективность разделения существенно возрастала. Перенос газа по механизму поверхностной диффузии может реализовываться также в углеродных молекулярных ситах с адсорбционной селективностью [20; 21].

#### **2.1.4. Капиллярная конденсация**

В основе процесса капиллярной конденсации лежит фазовый переход первого рода «пар-жидкость», который реализуется в результате понижения давления конденсации пара над вогнутым мениском в нанометровых каналах по сравнению с давлением конденсации над плоской поверхностью [22]. При этом, радиус кривизны поверхности на интерфейсе «пар-жидкость» определяет движущую силу процесса. Принцип разделения и осушения газовых смесей по механизму капиллярной конденсации заключается в блокировке каналов

мембраны конденсирующимся компонентом, в результате чего практически прекращается транспорт компонентов смеси, обладающих низкой растворимостью в конденсате [6]. Величина давления конденсации и диаметр пор мембраны, при которых реализуется эффект капиллярной конденсации, вычисляются по уравнению Кельвина [23; 24]:

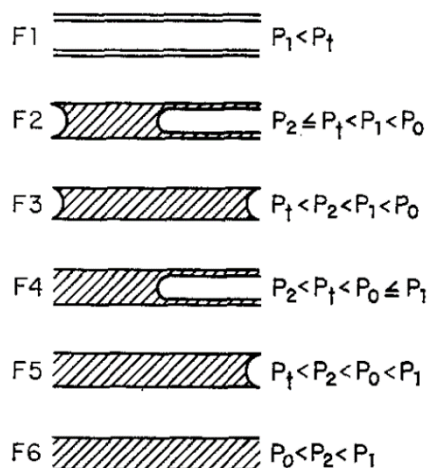
$$\frac{\rho RT}{M} \ln \left( \frac{P_c}{P_0} \right) = \frac{-2\sigma \cos\theta}{r} \quad 2.5$$

где  $P_c$  - давление конденсации внутри канала мембраны,  $P_0$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью,  $\rho$  и  $\sigma$  – плотность и поверхностное натяжение конденсата, соответственно,  $\theta$  – контактный угол на интерфейсе «сконденсированный компонент-поверхность канала мембраны»,  $r$  – радиус канала мембраны.

Взаимосвязь между давлением пара ( $P$ ) и давлением конденсации ( $P_c$ ) задается уравнением Юнга-Лапласа:

$$P_c = P - \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad 2.6$$

В настоящее время принято считать, что механизм капиллярной конденсации включает в себя шесть режимов [25; 26] (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Режимы капиллярной конденсации [26].

Разграничение между данными режимами определяется разностью давлений на концах капилляра, а также толщиной адсорбционного слоя молекул пара на поверхности стенки капилляра. Первый режим характеризуется образованием адсорбционного слоя молекул пара толщиной в один атом. Транспорт данного слоя в канале мембраны описывается уравнением Пуазейля и соответствует гидродинамической модели поверхностной диффузии. При этом транспорт несорбированных молекул газовой фазы реализуется по механизму кнудсеновской диффузии. Переход во второй режим происходит, когда давление со стороны сырьевого потока превышает давление конденсации пара, в результате чего формируется мениск. В то же время, давления в подмембранном

пространстве еще недостаточно, чтобы целиком заполнить пору конденсатом, поэтому образуется второй мениск, с поверхности которого происходит испарение конденсата. Рост давления в подмембранном пространстве постепенно приводит к полному заполнению канала мембраны конденсированной фазой. Четвертый и пятый режимы являются переходными, при этом продолжается заполнение канала конденсатом в результате многослойной адсорбции. Шестой режим реализуется, когда давление как со стороны сырьевого потока, так и в подмембранном пространстве превышает давление насыщенных паров, что равнозначно транспорту жидкости через мембрану, который можно описать в рамках уравнения Пуазейля.

Эффект капиллярной конденсации воды зафиксирован в тонких пленках оксида графена [27]. В целом, эффект капиллярной конденсации используется не только для разделения газовых смесей, но и для создания датчиков влажности, например, на основе углеродных нанотрубок [28].

### 2.1.5. Конфигурационная диффузия

Массоперенос по механизму конфигурационной диффузии (молекулярно-ситовому механизму) осуществляется в мембранах с диаметром каналов не более 2 нм, то есть, в том случае, когда размер пор сопоставим с газокинетическими диаметрами молекул [29]. При этом, молекулы малого диаметра с высокой подвижностью легко проникают через микропоры, в то время как транспорт более крупных молекул с малой подвижностью затруднен. Расчет проницаемости по механизму конфигурационной диффузии реализуется по уравнению [30].:

$$F = \frac{\varphi}{L(p_f - p_p)} \int_{q_f}^{q_p} D \Gamma dq \quad 2.7.$$

где  $L$  – толщина мембраны,  $p_f$  и  $p_p$  – давление со стороны сырьевого потока и со стороны пермеата, соответственно,  $\varphi$  – константа, характеризующая пористость и извилистость каналов мембраны,  $D$  – коэффициент диффузии,  $q$  – концентрация газа, адсорбированного мембраной,  $\Gamma = \frac{d \ln p}{d \ln q}$

Транспорт по механизму конфигурационной диффузии характеризуется очень высокой селективностью, но сопровождается пониженной проницаемостью, что невыгодно для использования мембран с данным механизмом для разделения в промышленных масштабах.



### 2.1.6. Механизм «растворение-диффузия»

Механизм «растворение-диффузия» реализуется в полимерных мембранах. Согласно данному механизму, коэффициент проницаемости полимера определяется произведением коэффициента растворимости ( $S$ ) и коэффициента диффузии ( $P$ ) пенетранта:

$$P = S \cdot D \quad 2.8.$$

Для описания процессов переноса газов через полимерные мембраны используется модель активированной диффузии. Согласно данной модели, транспорт молекул газа в полимере происходит за счет перехода из одного элемента свободного объема в другой, преодолевая при этом энергетический барьер. При этом в полимерной матрице формируется канал (цилиндрический элемент свободного объема) с диаметром, равным кинетическому диаметру молекулы газа ( $d$ ) и длиной  $\lambda$ , равной длине диффузионного скачка. Для формирования цилиндрического канала необходимо затратить энергию активации. Уравнение Мирса отражает связь между энергией активации диффузии, размерами молекулы пенетранта и длиной диффузионного скачка [29]:

$$E_D = \frac{CED \cdot N_A \pi}{4} \lambda d^2 \quad 2.9.$$

$CED$  (cohesion energy density) – плотность энергии когезии,  $N_A$  – постоянная Авогадро.

Уравнение Мирса справедливо лишь для каучуков, в то время как для стеклообразных полимеров его можно использовать только в области температур существенно ниже температуры стеклования.

Стеклообразные полимеры представляют собой неоднородные системы, в которых чередуются области с различной плотностью. На участках полимерной матрицы с более плотной упаковкой цепей транспорт газа происходит за счет растворения молекул в матрице. В этом случае доминирует массоперенос по растворимости. Области полимера с более рыхлой упаковкой характеризуются как «пористые» с определенной концентрацией элементов свободного объема (ЭСО) и транспорт газа в них происходит по диффузионному механизму.

Традиционно, для описания переноса газа через стеклообразные полимеры, используют модель двойной сорбции, которая включает в себя два типа сорбционных механизмов. Первый реализуется по закону Генри и характерен для малых давлений:

$$C_D = K_D f \quad 2.10.$$

где  $C_D$  – концентрация растворенного газа в полимерной матрице,  $K_D$  – коэффициент растворимости Генри,  $f$  - летучесть газа.

Второй механизм осуществляется в соответствии с уравнением Лэнгмюра:

$$C_H = \frac{\alpha b f}{1 + b f} \quad 2.11.$$

где  $C_H$  – концентрация газа в ЭСО,  $\alpha$  – емкость монослоя,  $b$  – константа Лэнгмюра, отражающая степень сродства молекул газа к полимерным цепям,  $b = \frac{v_a}{v_d}$ , где  $v_a$  и  $v_d$  константы скорости адсорбции и десорбции газа в ЭСО. Таким образом, растворимость газа в стеклообразных полимерах по модели двойной сорбции описывается уравнением:

$$C = K_D f + \frac{\alpha b f}{1 + b f} \quad 2.12.$$

В случае транспорта конденсирующихся компонентов через полимеры с термодинамической селективностью, необходимо учитывать взаимодействие между молекулами компонента, а также в системе «полимер-конденсирующийся компонент». Для этого, в работе [31] предложено модифицированное уравнение модели двойной сорбции:

$$C = \frac{C_p k' \frac{f}{f_0}}{1 - k' \frac{f}{f_0}} + \frac{C_p (A-1) k' \frac{f}{f_0}}{1 + (A-1) k' \frac{f}{f_0}} \quad 2.13.$$

где  $C_p$  – средневзвешенное значение сорбционной емкости монослоя газа,  $A$  и  $k'$  – константы, учитывающие взаимодействие между молекулами газа и полимерными сегментами,  $f$  и  $f_0$  – активность компонента при данной температуре и активность насыщенных паров компонента, соответственно.

Проницаемость полимеров определяется произведением коэффициентов диффузии и растворимости. Соответственно, идеальная селективность полимера определяется:

$$\alpha = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{D_1}{D_2} \quad 2.14.$$

где  $S_1$  и  $S_2$ ,  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты растворимости и диффузии более быстрого и более медленного газа, соответственно. В свою очередь, коэффициент растворимости газа в полимере определяется как отношение сорбционной емкости к давлению:

$$S = \frac{c}{p} \quad 2.15.$$

где  $c$  – сорбционная емкость полимера,  $\text{см}^3/\text{см}^3(\text{полимера})$ ,  $p$  – давление, при котором измерена сорбционная емкость, атм.

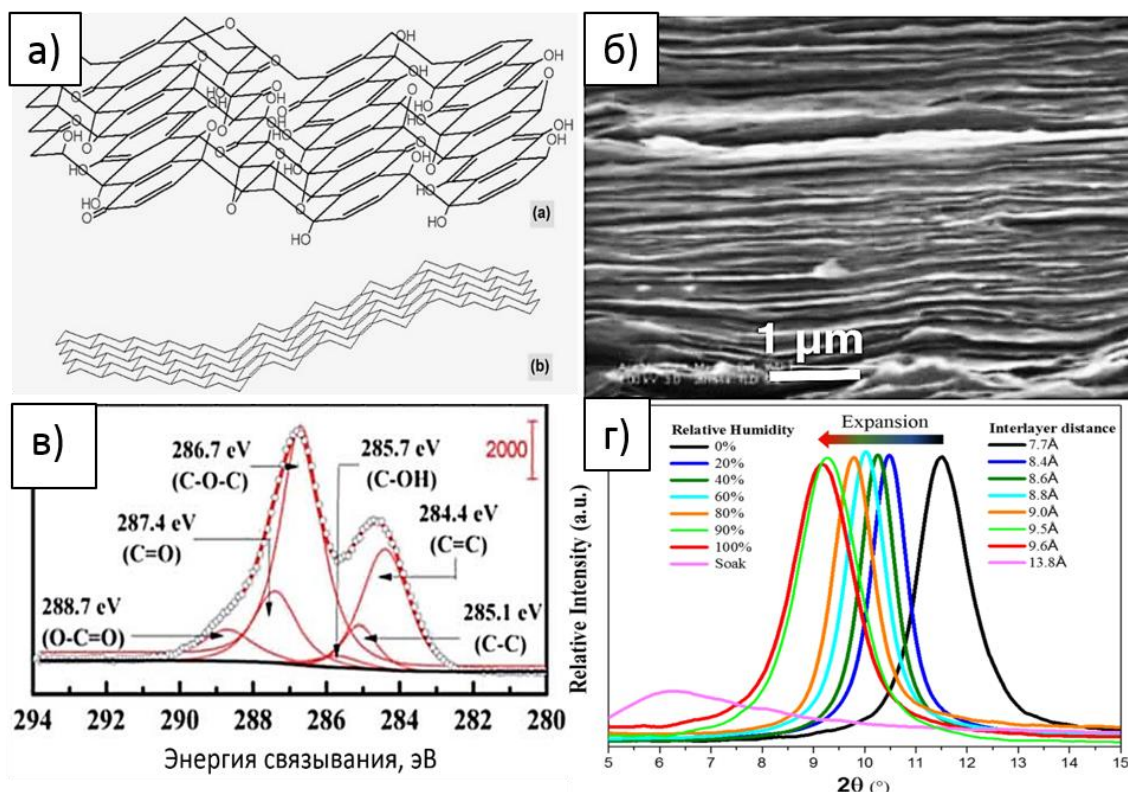
Для каждого полимера при данном давлении и температуре может доминировать селективность по диффузии или по растворимости. Селективность по диффузии характерна для традиционных стеклообразных полимеров, в которых элементы свободного объема формируются в динамическом режиме за счет тепловых колебаний макромолекул. Такие полимеры более проницаемы для постоянных газов. Селективность по растворимости характерна для высокоэластических полимеров и некоторых стеклообразных полимеров с внутренней микропористостью, которые характеризуются высокими коэффициентами

растворимости по конденсирующимся компонентам. Селективность по растворимости, также называемая термодинамической или обратной селективностью, интересна с практической точки зрения, поскольку позволяет отделять примеси конденсирующихся компонентов от постоянных газов.

## 2.2. Мембраны на основе оксида графена

### 2.2.1. Методы получения оксида графена

Оксид графена представляет собой квази-двумерный материал, получаемый окислением графита, и сформированный атомами углерода в состоянии  $sp^2$ - (графеновые участки) и  $sp^3$ -гибридизации (окисленные области графена). В настоящее время для описания структуры оксида графена чаще всего используют модель, предложенную Декани с сотрудниками [32]. Согласно данной модели, структура оксида графена образована кольцами на основе циклогексана в конформации «кресло», которые объединяются между собой за счет двойных связей. При этом, в плоскости поверхности оксида графена доминируют гидроксильные и эпоксидные группы, в то время как карбоксильные группы локализируются по краям слоев (рис.2.2, а).



**Рис. 2.2.** а) Модель структуры оксида графена по Декани [32]; б) микроструктура мембраны на основе оксида графена [14]; в) XPS-спектры оксида графена [33] г) дифрактограммы рентгеновских лучей на оксиде графена в зависимости от влажности [34].

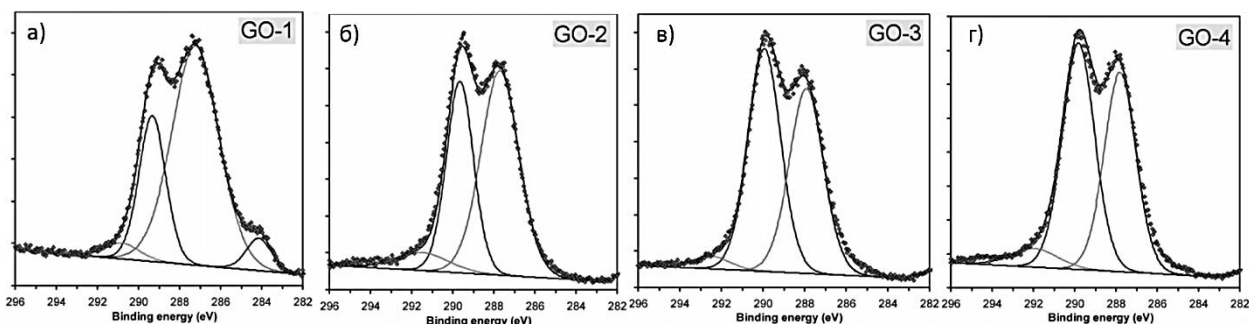
Средняя величина межслоевого расстояния в сухом оксиде графена составляет 0,76 нм [14]. Размер межслоевого расстояния определяется количеством и природой функциональных групп на базальных поверхностях оксида графена. Кроме того, размер межслоевого расстояния является динамической величиной и при контакте с парами воды возрастает от 0,76 нм до 1,1 нм с увеличением парциального давления паров воды [34].

Степень окисления оксида графена удобно контролировать методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данный метод позволяет определить соотношение С:О, а также различить химический состав функциональных групп в слоях оксида графена путем деконволюции пиков С1s и О1s (рис. 2.2,в, таблица 2.1).

*Таблица 2.1. Соответствие положений максимумов пиков в спектрах С1s и функциональных групп в оксиде графена*

Группа атомов	Положение максимума пика, эВ
С=С	284,4
С--С	285,1
С-ОН	285,7
С-О-С (эпоксидные/эфирные группы)	286,7
С=О (карбонильные)	287,4
О-С=О (карбоксильные)	288,7

Как правило, соотношение С:О может варьироваться от 2,6 до 1,7 и меньше, в зависимости от метода получения оксида графена и от количества последовательных стадий окисления. В работе [32] методом электронного парамагнитного резонанса показано, что уже при первом окислении графита методом Броди (см. ниже) удается получить оксид графена с однородным распределением кислородных групп на поверхности и соотношением С:О, равном 2,6, при этом на спектре образца еще наблюдается пик, соответствующий энергии связывания 284,4 эВ (рис. 2.3.). Дальнейшее окисление приводит к уменьшению данного пика, свидетельствуя о дальнейшем переходе атомов углерода из  $sp^2$  в  $sp^3$ -состояние и формировании новых кислородсодержащих функциональных групп. Согласно модели Декани, на базальной поверхности нанолитов оксида графена, сформированной кольцами циклогексана, располагаются гидроксильные, фенольные и 1,3-эпоксидные группы, в то время как карбонильные и карбоксильные группы располагаются по границам нанолитов и в местах обрыва связей С-С. При последовательном окислении, часть гидроксильных и эпоксидных групп может окисляться до карбонильных групп. Как правило, в результирующем образце оксиде графена преобладают гидроксильные и эпоксидные группы [32; 34].



**Рис. 2.3.** Эволюция спектров РФЭС в процессе последовательного окисления оксида графена (спектры смещены на -0,3 эВ) [32]

Классическими методами получения оксида графена являются метод Броди (предложен в 1859 г. Бенжамином Броди) [35] и метод Хаммера [36], который за последнее время был существенно усовершенствован. Указанные методы основаны на расслаивании графита концентрированными кислотами с последующим окислением (таблица 2.1). В результате формируется трехмерная структура оксида графита, которая затем подвергается эксфолиации с образованием нанолистов оксида графена [37]. В процессе окисления, помимо формирования кислородсодержащих групп, также образуются дефекты слоев оксида графена, представляющие собой дефекты углеродной подрешетки с отсутствием двух или более атомов углерода [38]. Данные дефекты представляют существенный интерес в качестве диффузионных путей для использования оксида графена в процессах массопереноса. Применение различных условий окисления приводит к формированию существенно различных структур оксида графена. Так, структура оксида графена, полученного методом Броди, более упорядочена и в ней доминируют гидроксильные и эпоксидные группы, равномерно распределенные по базальным поверхностям слоев оксида графена. В то же время, структура оксида графена, синтезированного методом Хаммера, характеризуется большим содержанием дефектов в слоях, менее упорядочена, в ней наблюдается чередование графитовых участков с окисленными областями, содержащими кластеры из гидроксильных, эпоксидных и карбонильных групп. Вследствие менее упорядоченной структуры, оксид графена, полученный методом Хаммера, характеризуется меньшей механической прочностью и гибкостью по сравнению с оксидом графена, полученным методом Броди [39]. Для расслаивания оксида графита, полученного по методу Хаммера, достаточно ультразвуковой обработки, в случае же метода Броди может потребоваться предварительное подщелачивание суспензии оксида графита раствором 0,01 М NaOH.

Важно подчеркнуть, что даже в рамках одного метода получаемые микроstructures оксида графена могут существенно отличаться по содержанию кислорода, соотношению

функциональных групп и, следовательно, межслоевому расстоянию. Данный факт в первую очередь зависит от природы исходного графита, взятого для окисления. Следует отметить, что с позиций «зеленой химии», методы Броди и Хаммерса не достаточно экологичны в связи с использованием сильных окислителей и наличием вредных побочных продуктов синтеза. Кроме того, полученные оксиды графена содержат в своей структуре примеси ионов металлов. В связи с этим в настоящее время активно разрабатываются альтернативные способы получения оксидов графена [40], включая электрохимическое расслаивание и окисление (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Методы получения оксидов графена

Метод	Окислитель	Реагент для расслаивания	C:O	d, нм	ссылка
Метод Броди	KClO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	2,16	0,595	[35]
Метод Хаммерса	KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,25	0,667	[36]
Улучшенный метод Хаммерса (improved Hammers method)	KMnO <sub>4</sub>	9:1 об. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,3	0,80	[41]
«Зеленый метод»	Электрохимическое окисление	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,7	0,77	[40]

### 2.2.2. Получение, микроструктура и газотранспортные характеристики мембран на основе оксидов графена

Изначально, оксид графена рассматривался в качестве удобного прекурсора для получения пленок графена путем последующего восстановления. Однако, возможности формирования высококачественных тонких покрытий, слоистая микроструктура с возможностью контроля межслоевого расстояния и высокие абсорбционные характеристики открыли оксиду графена новую сферу применения – мембранную технологию [42]. В работе [14] были впервые рассмотрены перспективы применения данного материала для осушения газовых смесей вследствие его высокой проницаемости по парам воды. В эксперименте изучен транспорт постоянных газов: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, а также полярных и неполярных жидкостей (вода, этанол, пропанол, ацетон, декан) через объемную мембрану оксидов графена толщиной 1 мкм (оксид графена получен методом Хаммерса). В результате установлено, что мембрана обладает высокой проницаемостью по воде и проявляет барьерные свойства по постоянным газам. При этом, скорость транспорта воды через мембрану оксидов графена в 10<sup>10</sup> раз превышает скорость транспорта гелия. В данной работе предполагается, что механизм транспорта молекул воды заключается в скольжении молекул воды между графеновыми участками слоев оксидов графена, не содержащими кислородных групп. Данный вывод был сделан авторами на основании молекулярного моделирования диффузии воды между слоями графена. Полученные в работе [14]

результаты стали катализатором для изучения транспортных свойств мембран на основе оксида графена, а также для нанофильтрации [42–44].

В настоящее время, основными методами получения мембран на основе оксида графена являются фильтрация через нанопористые мембраны и осаждение покрытий (spin-coating, dip-coating и т.д.) В таблице 2.3. приведено обобщение методов формирования мембран на основе оксида графена.

**Метод фильтрации под давлением** используется для получения как объемных, так и композиционных мембран оксида графена. Как правило, суспензию частиц оксида графена пропускают через мембрану-суппорт при перепаде давления более 1 бар. Для фильтрации используются мембраны на основе ПВДФ, полиэфирсульфона, поликарбоната, анодного оксида алюминия. Как правило, для фильтрации применяют разбавленные суспензии (0,05-1 мкг/мл) во избежание агрегации частиц и образования островковой структуры покрытий.

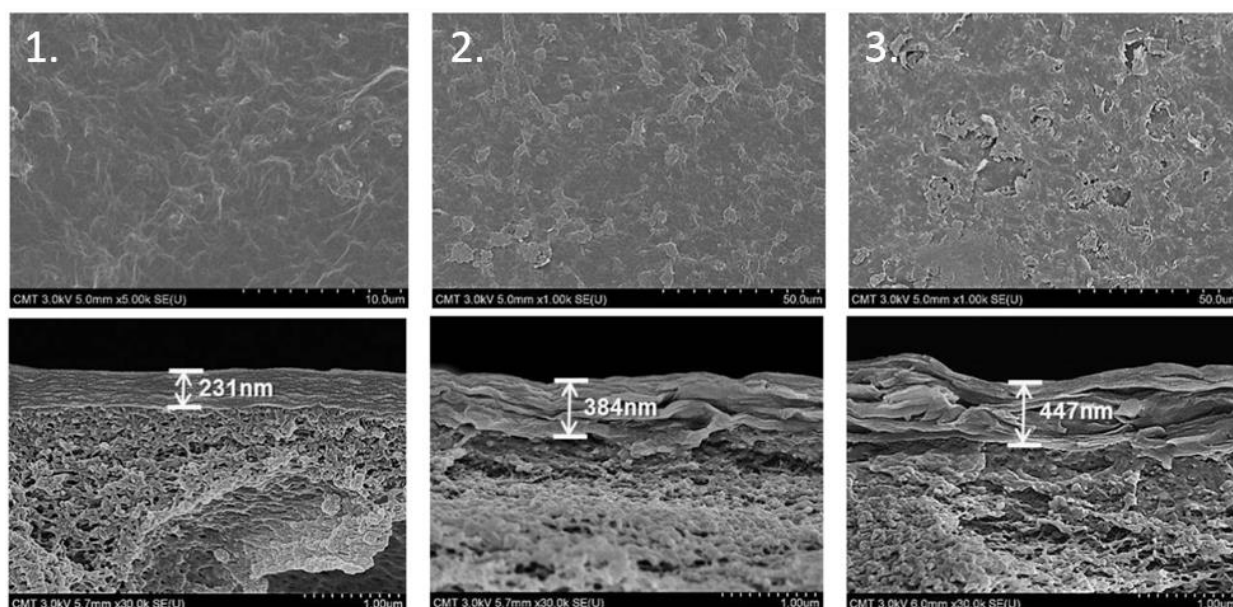
*Таблица 2.3. Основные характеристики методов получения мембран на основе оксида графена*

Метод	Разновидности метода	Управляющие факторы	Микроструктура мембран
Фильтрация	1. Фильтрация под давлением 2. Вакуумная фильтрация	Перепад давления, объем, концентрация, размер частиц суспензии оксида графена. Природа дисперсионной среды: вода, водно-спиртовая смесь, спирт и т.д.	Упорядоченная слоистая структура с плотной упаковкой слоев. Степень упорядоченности определяется перепадом давления.
Нанесение покрытий	Spin-coating Dip-coating Spray-coating	Объем, концентрация, размер частиц суспензии оксида графена. Природа дисперсионной среды. Скорость вращения (Spin-coating); скорость подъема суппорта из суспензии (Dip-coating).	Менее упорядоченная слоистая структура с формированием дополнительных диффузионных каналов
Метод испарения растворителя (solvent evaporation)	---	Концентрация, размер частиц суспензии оксида графена. Природа дисперсионной среды. Скорость испарения растворителя.	Неоднородная микроструктура. Неравномерная толщина мембраны. Низкая механическая прочность.

Управляющим параметром при получении мембран оксида графена методом фильтрации суспензий является перепад давления на суппорте. В работе [45] показано, что с увеличением перепада давления плотность упаковки слоев и упорядоченность структуры оксида графена возрастает. Аналогичный результат достигается при использовании вакуумной фильтрации [46; 47]. В работе [46] методом РЭМ исследована эволюция микроструктуры объемной мембраны оксида графена в процессе ее получения методом вакуумной фильтрации путем быстрого замораживания формирующейся мембраны в жидком азоте (flash-freezing) через определенные интервалы времени. Установлена иерархическая микроструктура мембраны, представленная отдельными ориентированными

слоями оксида графена и ламеллами (десятки слоев, упакованных в единых блоках). В первоначальный момент, на границе «суспензия-фильтр» формируется диффузный слой из отдельных слоев оксида графена, слабо связанных друг с другом. С течением времени слои уплотняются с формированием ламеллярной микроструктуры.

В работе [48] проведено сравнение микроструктуры мембран, полученных методами вакуумной фильтрации, фильтрации под давлением, а также методом испарения растворителя (solvent evaporation). Мембраны получали путем нанесения суспензии оксида графена на подложки из полиакрилонитрила. Показано, что наиболее упорядоченной микроструктурой обладают пленки, полученные фильтрацией под давлением, а максимально гетерогенная и рыхлая микроструктура формируется методом испарения растворителя. В пленках, полученных методом вакуумной фильтрации, также наблюдаются неоднородности, вызванные агрегацией слоев оксида графена. Кроме того, толщина пленок возрастает в зависимости от метода (Рис. 2.4.). Полученный результат авторы работы



**Рис. 2.4.** Микроструктура композиционных мембран на основе оксида графена, полученных различными способами: 1. Фильтрация под давлением; 2. Вакуумная фильтрация; 3. Метод испарения растворителя

связывают с различными движущими силами, действующими в процессе получения мембран. Так, при фильтрации под давлением, частицы оксида графена упорядоченно распределяются по площади мембраны-носителя благодаря равномерно действующему давлению. В случае вакуумной фильтрации, в процессе формирования пленки, действие потока растворителя на упаковку частиц ослабевает со временем, в результате чего в верхних слоях пленки происходит агрегация частиц. Метод испарения растворителя приводит к формированию наиболее неоднородных пленок, так как под действием потока



испаряющихся молекул, частицы оксида графена ориентируются хаотично, а также формируют крупные агрегаты.

Объемные мембраны оксида графена (толщиной ~6 мкм) были получены методом испарения растворителя в работе [13]. Было изучено влияние параметров процесса массопереноса (температуры и влажности) на газотранспортные характеристики мембраны. Установлено, что с ростом температуры проницаемость мембраны по однокомпонентным неполярным газам ( $N_2$ ,  $O_2$ ) и парам воды снижается. Так, при температуре 29,1 °C проницаемость мембраны по азоту составила 66,7 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), в то время как при 31,2 °C, проницаемость по азоту оказалась ниже предела чувствительности прибора (<10 л/(м<sup>2</sup>·атм·ч)). Проницаемость по кислороду при этом также снижалась в 4,4 раза: от 221 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) при 29,1 °C до 50 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) при 31,2 °C. Авторы работы объясняли данный результат уменьшением межслоевого расстояния в оксиде графена с ростом температуры. Несмотря на неоднородность микроструктуры, мембрана показала высокие показатели проницаемости и селективности по парам воды. Так, при разделении смеси  $H_2O/N_2$  при температуре 30,8 °C и влажности 80%, проницаемость мембраны по воде составила 81446 л/(м<sup>2</sup>·атм·ч), при проницаемости по азоту <10 л/(м<sup>2</sup>·атм·ч) и селективности  $H_2O/N_2$  более 10<sup>4</sup>. Полученный результат авторы связывают с блокировкой диффузионных каналов молекулами воды. При повышении температуры до 43 °C проницаемость по воде снижалась до 36533 л/(м<sup>2</sup>·атм·ч), что вызвано испарением воды из межслоевого пространства. При этом селективность  $H_2O/N_2$  составила 816. Методом рентгеновской дифракции было показано, что после контакта с парами воды в течение 4 дней межслоевое пространство в мембране оксида графена увеличивается от исходного значения 0,791 нм до 0,114 нм. В то же время, после высушивания при стандартных условиях в течение 30 дней, межслоевое расстояние составляет 0,762 нм.

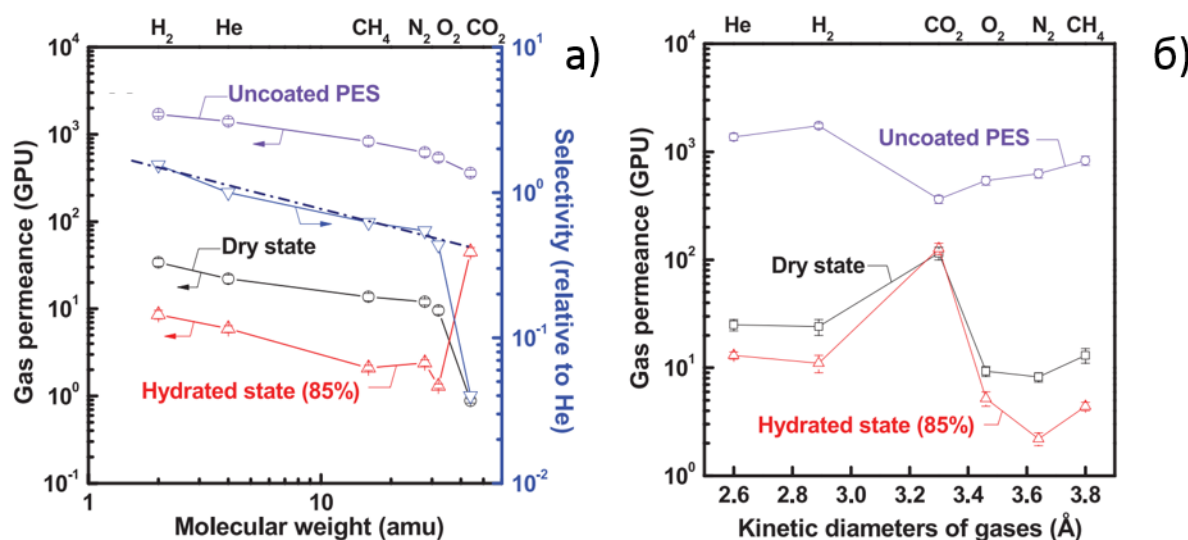
В работе [12] методом вакуумной фильтрации были получены объемные и композиционные мембраны на основе оксида графена. Было изучено влияние параметров получения мембран на их газотранспортные характеристики. Для этого варьировали концентрацию (от 0,3 до 5 г/л) и объем пропускаемой суспензии (от 7,5 до 100 мл). Объемные мембраны получали путем фильтрации водной суспензии на мембранах из ацетата целлюлозы (размер пор ~450 нм) и анодного оксида алюминия (размер пор ~200 нм), композиционные – путем фильтрации на мембранах из полиамида (размер пор ~200 нм) и ацетата целлюлозы. Установлено, что барьерные свойства объемных мембран (толщина от 7 до 50 мкм) по отношению к постоянным газам оказываются выше по сравнению с композиционными мембранами. Данный факт авторы связывают со значительным уменьшением количества диффузионных каналов в объемных мембранах

вследствие их усадки в процессе отделения мембраны от суппорта (усадка мембраны в плоскости до 2,5 %). Согласно [12], для минимизации дефектов в мембране концентрация фильтруемой суспензии должна составлять менее 1 г/л. Авторами также проверено влияние ионов алюминия на транспортные параметры одной из мембран. Для этого, в процессе фильтрации на поверхность формируемой мембраны было добавлено 1,5 мл 0,1 моль/л раствора нитрата алюминия. В результате сшивки ионами алюминия была достигнута более высокая механическая прочность мембраны. Идеальная селективность для пары  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  при этом составила порядка 17000 при проницаемости по воде  $1042 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ . В целом, несмотря на более выраженные барьерные свойства объемных мембран, их проницаемость по парам воды оказывается невысока. На основании данных работы [12] можно сделать вывод, что помимо межслоевого расстояния, существенное влияние на газотранспортные характеристики мембран оксида графена оказывает концентрация дефектов упаковки слоев. Увеличение дефектности необходимо для обеспечения повышенной проницаемости по воде.

В работе [49] методом вакуумной фильтрации были получены пленки оксида графена толщиной от 1,8 до 20 нм на суппортах из анодного оксида алюминия. Было показано, что для полученных пленок наблюдается разделение смеси  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (содержание  $\text{H}_2$  50 об.%) по молекулярно-ситовому механизму. Так, например, для пленки оксида графена толщиной 9 нм селективность  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  составляет 3400. Указанный эффект авторы объясняют сильной адсорбцией молекул  $\text{CO}_2$  к полярным группам оксида графена, а также размерным эффектом: предполагается, что размер пор в полученных пленках не превышает газокинетический диаметр молекулы  $\text{CO}_2$  (0,33 нм).

Метод формирования пленок путем нанесения суспензии на вращающуюся мембрану-суппорт также находит довольно широкое применение, благодаря простоте его исполнения [50]. В работе [50] были получены композиционные мембраны путем нанесения водной суспензии оксида графена ( $\text{pH} = 10$ ,  $c = 1 \text{ мг/мл}$ ), на суппорты из полиэфирсульфона. Для формирования мембран было использовано два способа нанесения. В первом случае на суппорт сначала наносили суспензию, и только затем включали вращение суппорта. Во втором случае суспензию оксида графена по каплям наносили на вращающийся суппорт. Нанесение повторяли 1-5 раз в зависимости от требуемого количества слоев оксида графена. В результате были получены мембраны толщиной 3-7 нм (4-9 слоев оксида графена), различные по своей микроструктуре и транспортным характеристикам. Получение мембран первым способом привело к формированию неоднородных покрытий с островковым расположением наночастиц оксида графена; транспорт газов в данных мембранах подчинялся закону кнудсеновской диффузии

(рис. 2.5, а). Мембраны, полученные вторым способом, обладали однородной микроструктурой с равномерным заполнением суппорта частицами оксида графена; данные мембраны оказались селективными по  $\text{CO}_2$  и их газотранспортные свойства во многом были схожи со свойствами стеклообразных полимеров с термодинамической селективностью (рис. 2.5, б).



**Рис. 2.5.** Проницаемость композиционных мембран оксид графена/полисульфон, полученных: а) по методу нанесение-вращение; б) путем накапывания на вращающуюся подложку

Полученные результаты авторы работы связывают с различной упаковкой слоев оксида графена. В первом случае частицы оксида графена распределяются по поверхности по принципу «edge-to-edge» с формированием островковой микроструктуры, содержащей щелевидные поры, образованные краями слоев оксида графена. Стенки таких каналов покрыты карбоксильными группами. При нанесении на вращающуюся подложку быстрое испарение воды приводит к упаковке по принципу «face-to-face», в результате чего формируются однородные покрытия.

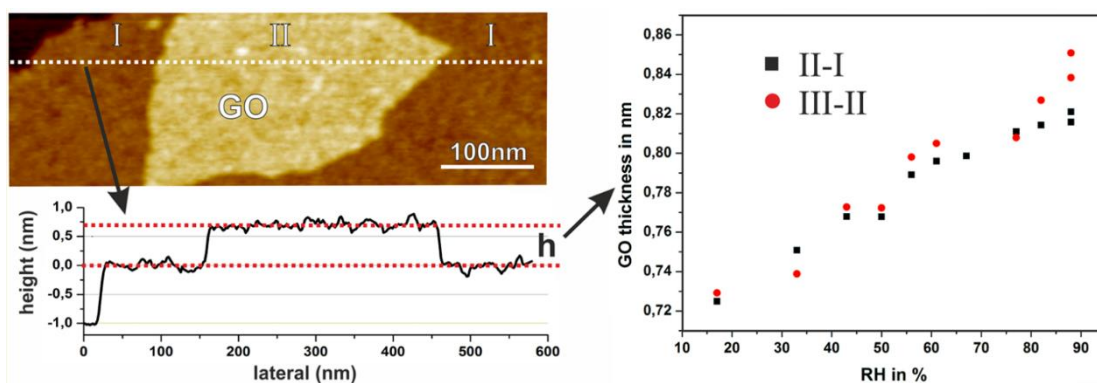
Помимо традиционных методов, известны также альтернативные методы формирования мембран оксида графена, такие как электрофорез [51]. Тонкие покрытия оксида графена были нанесены на полые волокна из пористой нержавеющей стали. В полученных покрытиях наблюдалось частичное восстановление оксида графена, сопровождаемое уменьшением межслоевого расстояния до 0,70 нм. Полученные мембраны показали высокую селективность при разделении этилена и этана, а также пропилена и пропана.

### 2.2.3. Межслоевое пространство в оксиде графена и его стабильность при перепадах давления

Как уже было отмечено, межслоевое расстояние в оксиде графена является динамической величиной и варьируется в зависимости от количества адсорбированной воды, а также присутствия различных интеркалирующих соединений. Поскольку межслоевое расстояние в мембранах оксида графена играет ключевую роль в процессах массопереноса, его исследованию посвящен целый спектр работ.

В работе [52] методом пьезоэлектрического микровзвешивания, совмещенного со спектральной эллипсометрией исследована эволюция межслоевого расстояния в пленках оксида графена (толщина 11,2 нм), помещенных в воду, а также в растворы солей NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлено, что уже через 5 минут после помещения в воду, масса пленки оксида графена возрастает в два раза (от 2 мкг до 4,2 мкг). Напротив, за этот период времени существенного увеличения толщины пленки не происходит, но наблюдается ее медленное возрастание от 11,2 до 70 нм в течение трех дней. В течение шести дней в жидкой воде межслоевое расстояние в пленке оксида графена увеличивается, достигая 6,2 нм в равновесном состоянии. Высушивание пленки на воздухе в течение 30 минут напротив приводит к быстрому уменьшению межслоевого расстояния до 0,78 нм. Авторы работы предположили, что на первых этапах происходит абсорбция молекул жидкой воды на поверхности слоев оксида графена, а также в межслоевых дефектах. Процесс расширения межслоевого расстояния требует значительно большего времени, так как молекулам воды требуется преодолеть пространственные ограничения, вызванные параллельным расположением слоев.

В работе [53] методом *in situ* атомной силовой микроскопии исследовано изменение межслоевого расстояния в тонкой пленке, состоящей из двух слоев оксида графена, под действием паров воды и жидкой воды (рис. 2.6). Установлено, что с ростом парциального давления паров воды межслоевое расстояние постепенно увеличивается и при влажности 80% достигает 1 нм. При помещении пленки в жидкую воду наблюдается резкое увеличение межслоевого расстояния до 3 нм. По результатам работы показано, что транспорт паров воды в оксиде графена происходит путем постепенной интеркаляции единичных молекул воды в межслоевое пространство, в то время как транспорт жидкой воды реализуется путем интеркаляции монослоя молекул воды.



**Рис. 2.6.** Изменение толщины двухслойной пленки оксида графена в зависимости от влажности

Принято считать, что размер межслоевого пространства в мембранах на основе оксида графена обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса и электростатическим отталкиванием функциональных групп на поверхности слоев. Однако, под действием разности давлений, возможно существенное смещение данного равновесия, что может выражаться в сжатии слоистой структуры мембран и значительном снижении производительности.

В настоящее время крайне мало внимания уделено исследованию стабильности мембран на основе оксида графена под давлением, а также методам повышения устойчивости мембран. Впервые резкое снижение проницаемости мембран оксида графена при давлении сырьевой смеси более 1 атм, отмечено в работах по нанофильтрации.

Так, в работе [54] через мембраны оксида графена толщиной 350 нм пропускали поток воды под давлением 6 бар в течение 24 часов. При этом, проницаемость мембраны, которая в начале эксперимента составляла 1,5 л/(м<sup>2</sup>бар ч), в течение 24 часов снизилась до уровня 0,05 л/(м<sup>2</sup>бар ч). Авторы связывали данный эффект со значительным сжатием межслоевого пространства оксида графена, что приводит к значительному увеличению длины диффузионных путей молекул воды. При этом, авторы не приводят количественного описания эволюции межслоевого пространства во времени при повышенном давлении, а также корреляций проницаемости мембраны и межслоевого пространства.

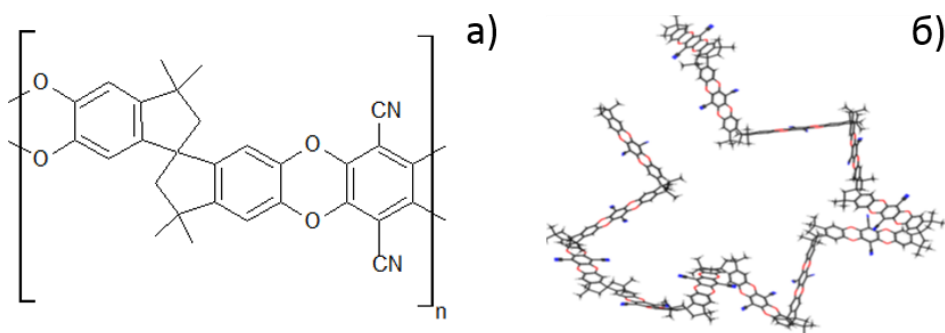
Для повышения устойчивости мембран к перепаду давления были предложены подходы, основанные на формировании композиционных мембран с внедренными между слоями нанотрубками [55], наночастицами Cu(OH)<sub>2</sub> [56], а также внедрением в межслоевое пространство диаминов [57]. Все указанные способы направлены на фиксацию межслоевого расстояния в оксиде графена с целью формирования упругой слоистой структуры, устойчивой к перепадам давления.

Альтернативным способом повышения устойчивости мембран является сшивка слоев катионами ди- и тривалентных металлов. Данный способ был предложен для уменьшения степени расслаивания пленок оксида графена в процессе очистки воды от органических примесей [58]. Сшивка дивалентными катионами металлов была также предложена для общего механического упрочнения мембран на основе оксида графена [59]. Суть данного подхода заключается в формировании химических связей между катионами металлов и функциональными группами на поверхности слоев оксида графена. Данный способ требует минимального количества сшивающего реагента, что повышает его экономическую эффективность. Следует отметить, что детальных исследований по влиянию сшивки на газотранспортные характеристики мембран оксида графена в ходе анализа литературы выявлено не было.

## 2.3. Полимерные мембраны

### 2.3.1. Полимер с внутренней микропористостью PIM-1

Концепция полимеров с внутренней микропористостью впервые была предложена научной группой университета Манчестера [60]. Суть данной концепции заключается в получении жестких полимерных макромолекул с конформациями, не способными плотно заполнить занимаемое ими пространство. Ансамбль таких макромолекул характеризуется рыхлой упаковкой, вследствие формирования между полимерными цепями системы взаимосвязанных микропустот (элементов свободного объема, ЭСО) размером 0,4-1 нм. Первым представителем группы полимеров с внутренней микропористостью является сополимер 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиро-бис-индана и тетрафтортерефталонитрила (PIM-1).



**Рис. 2.7.** а) Формула мономерного звена PIM-1; б) конформация макромолекулы

Макромолекулы PIM-1 обладают лестничной конформацией (рис. 2.7 а, б). Достаточно протяженный линейный участок ароматических фрагментов в мономере обеспечивает жесткость структуры макромолекулы и затормаживает вращение. В целом, среднее значение сегмента Куна для макромолекул PIM-1 может достигать 58 нм. В то же

время, наличие спиро-бис-индановой группы обеспечивает изгибание цепи: динамика спиро-центра определяет скорость образования и исчезновения микропустот между элементами полимерных цепей.

В результате, структура PIM-1 характеризуется сетью взаимосвязанных элементов свободного объема со средним размером 0,43 нм (по данным метода аннигиляции позитронов). Доля свободного объема в PIM-1 составляет 22-24 %. Площадь удельной поверхности варьируется от 750 до 860 м<sup>2</sup>/г (метод низкотемпературной сорбции азота) [60]. Полимер является аморфным, плотность, в среднем, составляет 1,1 г/см<sup>3</sup>; температуры стеклования у него нет, при 350 °С происходит его деструкция. Наилучшим растворителем для PIM-1 является хлороформ. Также полимер растворим в тетрагидрофуране, дихлорометане и бензиловом спирте [60; 61]. PIM-1 обладает термодинамической (обратной) селективностью: транспорт конденсирующихся компонентов с высокими критическими температурами доминирует над транспортом постоянных газов с низкой растворимостью в полимерной матрице.

*Таблица 2.4. Газопроницаемость пленок PIM-1, полученных из разных растворителей*

Газ	Проницаемость, Баррер		
	хлороформ [62]	дихлорометан [63]	ТГФ [60]
N <sub>2</sub>	340	238	92
CH <sub>4</sub>	430	360	125
O <sub>2</sub>	1300	786	370
He	1500	1061	660
CO <sub>2</sub>	6500	3496	2300
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	25100	-	-
	Селективность CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>		
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	15,0	9,7	18,0
	Селективность O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	3,8	3,3	4,0
	Селективность n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /CH <sub>4</sub>		
	58	-	-

Наличие полярных групп (-CN и эфирный кислород диоксанового кольца) в мономерном звене полимера приводит к повышенным коэффициентам растворимости полярных газов и паров, в частности, воды и CO<sub>2</sub>, в полимерной матрице. Важно отметить, что технология синтеза полимера, природа растворителя, из которого отливаются мембраны, а также дополнительная обработка готовых мембран (действие метанола, этанола, термическая обработка), определяют его газотранспортные характеристики. Особенно следует отметить влияние сродства макромолекул к растворителю при формировании газотранспортных свойств мембран. Так, например, для пленок,

полученных из тетрагидрофурана, селективность  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  практически в два раза выше по сравнению с мембранами, полученными из дихлорометана (таблица 2.4).

Сорбция молекул остаточного растворителя и других низкомолекулярных соединений снижает динамику макромолекул за счет формирования сети водородных связей. В ИК-спектрах полимера наблюдается две полосы колебаний, которые удобны для отслеживания наличия водородных связей: колебания кислорода в диоксановом кольце ( $1250 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) и колебания нитрильной группы в бензольном кольце ( $\sim 1265 \text{ cm}^{-1}$ ). Длина водородных связей  $\text{H} \cdots \text{N}$  и  $\text{O} \cdots \text{N}$  в PIM-1 составляет 0,275 и 0,272 нм, соответственно [64]. Как правило, сорбированный остаточный растворитель и молекулы воды блокируют элементы свободного объема в полимере [64]. Поэтому часто при изготовлении объемных мембран, их обрабатывают метанолом, в этом случае остаточный растворитель удаляется.

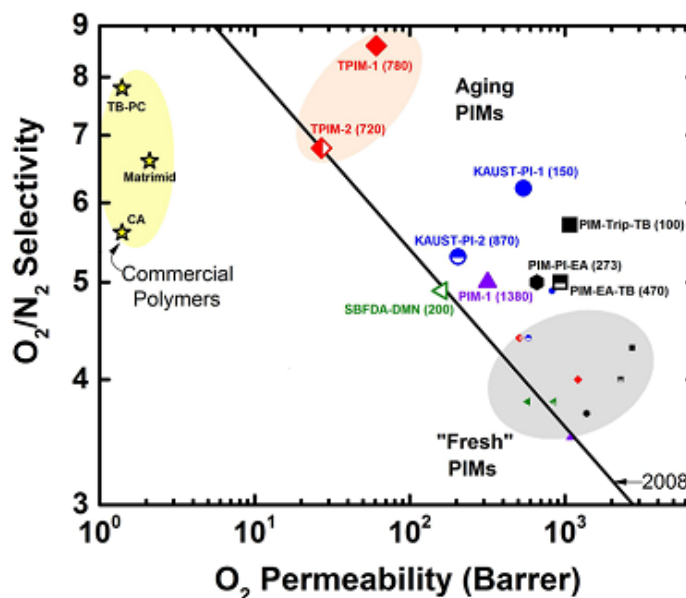
Действие метанола и этанола вызывает увеличение площади удельной поверхности полимера на 13% и на 9,7 %, соответственно. Напротив, молекулы воды вызывают снижение удельной поверхности полимера на 11%. Молекулы воды формируют водородные связи с активными центрами полимерных цепей. Формирование молекулярных кластеров приводит к блокированию части элементов свободного объема в полимере. В результате снижается удельная площадь поверхности полимера и, следовательно, его проницаемость. Чтобы полностью удалить связанную воду в полимере PIM-1, необходимо нагревать его при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов [65]. В то же время, обработка низшими спиртами, в особенности, метанолом, приводит к удалению молекул растворителя из полимерной матрицы и раскрытию заблокированных элементов свободного объема. Одновременно появляются дополнительные микропустоты, поскольку метанол существенно усиливает динамику полимерных цепей. Экспериментально установлено, что действие метанола приводит к формированию дополнительной сети элементов свободного объема диаметром 0,6 нм. В результате, свежие полимерные пленки, обработанные метанолом, характеризуются неравновесными конформациями цепей и неравновесным свободным объемом [65]. Следует отметить, что другие низшие спирты (этанол и пропанол) такого сильного эффекта не вызывают.

Основной областью применения мембран на основе полимера PIM-1 можно считать выделение конденсирующихся компонентов, в частности, углеводородов, воды и углекислого газа из газовых смесей [62; 66]. Кроме того, предложено использование полимера для процессов перапарации [67] и нанофильтрации органических сред [68]. Ключевыми недостатками полимера PIM-1 являются его пластификация под действием конденсирующихся компонентов (в частности углеводородов  $\text{C}_3+$  и  $\text{CO}_2$ ), а также физическое старение, вызванное релаксацией макромолекул в более энергетически



устойчивые конформации с течением времени (см. раздел 2.3.4.). Для стабилизации полимера применяются различные подходы, включающие в себя химическую и термическую модификацию. Ниже рассмотрены некоторые из данных подходов.

Управлять динамикой элементов полимерной цепи, а, следовательно, и транспортными параметрами полимера, наиболее просто путем изменения структуры мономерного звена. Для этого в структуре мономера изменяют “длину” и химическую структуру остова, а также вводят боковые заместители. Так, например, если заменить спироцентр в остове PIM-1 на мостиковые бициклические соединения, то получатся новые макромолекулы, более жесткие, с существенно отличающимися транспортными свойствами [69]. За последние несколько лет синтезирован целый спектр полимеров со внутренней микропористостью- аналогов спиро-полимера PIM-1. Получены полимеры, содержащие в остове этаноатрацен, основания Треггера [69], триптицен [70] и т.д. По мере физического старения полимеров с внутренней микропористостью возрастает их идеальная селективность, но снижается проницаемость. Так, например, для полимера на основе триптицена (TPIM-1) за 780 дней физического старения достигнута селективность  $O_2/N_2$  8,6 при проницаемости по кислороду 61 Баррер, что намного эффективнее по сравнению, например, с тетра-бромо-поликарбонатом (идеальная селективность 7,8 при  $P(O_2) = 4,1$  Баррер), коммерчески используемым для разделения пары  $O_2/N_2$  (рис. 2.8).



**Рис. 2.8.** Полимеры с внутренней микропористостью на  $O_2/N_2$  диаграмме Робсона

Химическая модификация боковых групп, как правило, производится за счет реакций по нитрильной группе [71; 72]. Так, например, получен полимер с амидоксимными группами (АО-PIM-1) [71]. Наличие амидоксимных групп способствует повышенной концентрации водородных связей, в результате чего ансамбль полимерных цепей становится более

устойчивым к действию пластификаторов. Показано, что мембраны АО-PIМ-1 на смеси CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50 мол.% CO<sub>2</sub>) при 35 °С и давлении 20 бар обладают реальной селективностью, равной 21. Проницаемость по CO<sub>2</sub> снижается с ростом давления, поскольку происходит заполнение адсорбционных центров на поверхности полимеров. В то же время, проницаемость по CH<sub>4</sub> в смеси увеличивается за счет пластифицирующего эффекта CO<sub>2</sub>.

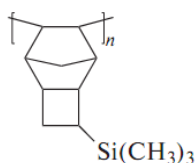
*Таблица 2.5 Коэффициенты диффузии и растворимости CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (чистые компоненты, метод Дэйнеса-Баррера)*

образец	D (CH <sub>4</sub> ), ·10 <sup>-8</sup> см <sup>2</sup> /с	D (CO <sub>2</sub> ) ·10 <sup>-8</sup> см <sup>2</sup> /с	S (CH <sub>4</sub> )	S (CO <sub>2</sub> )	α <sub>d</sub> (CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> )	α <sub>s</sub> (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
PIМ-1	27,6	82,7	13,1	71,6	3,00	5,46
Thio-PIМ-1	4,4	21	13,1	52	4,77	3,97
АО-PIМ-1	2,62	24,6	13,0	46,8	9,41	3,61

Термическая сшивка полимера с использованием сшивающего агента ПЭГ-диазида проведена в работе [73]. Испытания мембраны проведены только по индивидуальным компонентам, поэтому нельзя точно оценить влияние сшивки на устойчивость мембран к пластификации. Отмечено резкое снижение проницаемости сшитого полимера по постоянным газам, а также CO<sub>2</sub>. Проницаемость мембран снизилась не только в результате сшивки, но за счет присутствия дополнительных полимерных сегментов. Возможна также модификация полимера под действием ультрафиолетового излучения. Так, при облучении пленки толщиной 50 мкм в течение 10 мин при λ=254 нм формируется селективный слой толщиной 300 нм и увеличивается до 400 нм при облучении в течение 60 минут. Под селективным слоем формируется мезопористый переходный слой толщиной 0,1-2 мкм и с размером пор от 2 до 20 нм. Максимальное значение идеальной CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> селективности в такой модифицированной мембране составило 27 при P(CO<sub>2</sub>) 1147 Баррер [74].

### **2.3.2. Поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7]**

Альтернативой полимерам, обладающих лестничными структурами, для достижения высокой доли свободного объема, представленной микропорами, являются полимеры содержащие объемные заместители. При этом дополнительный эффект достигается при использовании силильных групп [75]. В связи с этим в качестве высокопроницаемых мембранных рассматривают полиноборнены. Представитель данного класса, аддитивный поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7] (PTCN-Si) представляет собой новый стеклообразный карбоцепной полимер, содержащий кремний в боковой цепи в форме триметилсилильной группы:



Полимер принадлежит классу полужестких аддитивных поли(триметилсилил-норборненов) с микроструктурной неоднородностью цепей. Схема его синтеза основана на использовании катализатора  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , который позволяет получать микроструктуру полимера с наилучшим сочетанием проницаемости и селективности. Длина статистического сегмента Куна для данного полимера составляет 6 нм. Для полимера с молекулярной массой 550 кДа размер статистического клубка составляет 56 нм [5]. Полимер не имеет температуры стеклования, также, как и PIM-1. [76]. Ключевые газотранспортные свойства полимера представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6. Газопроницаемость объемных мембран PTCN-Si-1 [76]

газ	$\text{CH}_4$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$
Проницаемость, Баррер	1010	13013	5300	990	390

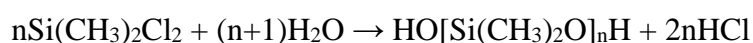
В работе [75] получена серия композиционных мембран на основе PTCN-Si-1 и замещенных циклодекстринов различной структуры, содержащих боковые группы  $-\text{OCH}_3$ - и  $-\text{O}(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - в своем составе. Была исследована проницаемость полученных мембран по следующим газам: He,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Установлено, что мембраны, содержащие циклодекстрины с объемными  $-\text{O}(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -группами, характеризуются пониженной проницаемостью по всем исследованным газам за исключением He и  $\text{H}_2$ . В то же время, внедрение циклодекстринов, содержащих  $-\text{OCH}_3$ -группы, привело к снижению проницаемости по всем газам по сравнению с исходным полимером. В работе наблюдалась корреляция между размерами молекул газа и проницаемостью мембран, за счет чего для некоторых мембран была повышена селективность газоразделения. Так, для мембран, содержащих циклодекстрины с  $-\text{OCH}_3$ -группами, селективность разделения пары  $\text{H}_2/\text{N}_2$  была увеличена с 5,2 для исходного полимера до 9,1 для композита.

С одной стороны, аддитивный поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7] является перспективным полимером для создания мембранных материалов, поскольку он практически не подвержен физическому старению [76; 77]. С другой стороны, механические свойства полимера невысоки, что вызывает определенные трудности при изготовлении композиционных мембран на его основе.

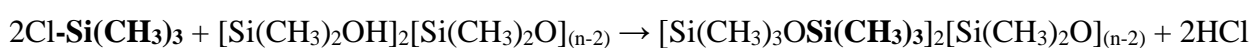
### 2.3.3. Полидиметилсилоксан

Полидиметилсилоксан (ПДМС) является одним из основных мембранных материалов, нашедших промышленное применение для процессов газоразделения в нефтехимии ( $C_3H_8/N_2$ ), нефтяной и газовой промышленности ( $CO_2/CH_4$ ,  $C_4H_{10}/CH_4$ ), и в медицине ( $O_2/N_2$ ). Макромолекулы ПДМС построены из кремний-кислородных цепочек. Температура стеклования полимера составляет  $-129$  С, сегмент жесткости  $1,4$  нм. Наилучшим растворителем для ПДМС является толуол (второй вириальный коэффициент  $A_2 = 4,5 \cdot 10^{-4}$  моль  $см^3/г$  при  $27$  °С).

Промышленный синтез полидиметилсилоксана осуществляется путем гидролиза диметил-дихлоросилана по реакции:



В результате формируются цепи ПДМС с гидроксильными группами на концах. Для повышения гидрофобности и устойчивости ПДМС к гидролизу, полимер обрабатывают реагентами, содержащими метильные группы по следующей схеме:



Для увеличения стабильности газоразделительных характеристик мембран, как правило, применяется химически сшитый ПДМС. Для этого полимер с виниловыми группами на концах макромолекул подвергают действию алкилсиланов.

ПДМС является первым полимером, используемым в мембранном разделении конденсирующихся и постоянных газов. Его свойства изучены достаточно подробно. Так, например, изучены транспортные параметры объемных ПДМС-мембран толщиной  $150$  мкм по индивидуальным газам и смесям  $C_4H_{10}/CH_4$  различного состава (таблица 2.7.) [78]. Мембраны были приготовлены путем взаимодействия полимера Silicone Dehesive 940 А и сшивающего реагента V24 в изооктане с использованием платиносодержащего катализатора. Испарение изооктана проводили в течение 1 недели при комнатной температуре, затем остаточный растворитель удаляли при  $100$  °С в течение 3 дней. Согласно полученным данным, проницаемость мембран по отношению к метану и н-бутану составила  $1300$  и  $7400$  Баррер ( $23,7$  и  $135$  л/( $m^2$  бар ч)) при  $35$  °С, при перепаде давления  $3,4$  атм. Идеальная селективность составила  $5,7$ . Анализ данных, полученных при разделении смеси, показывает, что при повышении парциального давления бутана проницаемость мембран возрастает по обоим компонентам. Данное явление объясняется повышением сегментальной подвижности в результате сорбции молекул бутана, что ведет к возрастанию коэффициента диффузии метана в полимере. По мере снижения температуры от  $35$  до  $-20$  °С селективность  $C_4H_{10}/CH_4$  увеличилась от  $9$  до  $25$ .

Таблица 2.7. Зависимость проницаемости и селективности ПДМС-мембраны от содержания н-бутана в сырьевом потоке. Давление сырьевого потока 11 атм. Давление пермеата 1 атм [78].

C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> в сырьевом потоке, об. %	Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·атм·час)		Селективность
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub>	
1	226,5	22,6	10
2	235,6	22,8	10,3
4	250,2	23,4	10,7
6	294	25,6	11,5
8	317,8	26,5	12

Газотранспортные характеристики ПДМС-мембран толщиной 300 мкм изучены в работе [79]. Мембраны получены на основе смеси 40 вес. % полимера Silicone Dehesive 940 А и Crosslinker V24/Catalyst OL в циклогексане. Испарение растворителя проводили в течение 4 дней при комнатной температуре, далее остаточный растворитель испаряли при 110 °С в течение 30 минут. Плотность сшивки составила  $3,16 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, что соответствует 42 мономерным звеньям между поперечными связями. Показано, что коэффициент проницаемости мембран по чистому метану не зависит от парциального давления газа и повышается с ростом температуры. Коэффициент проницаемости мембран по н-бутану возрастает при повышении парциального давления и при понижении температуры (рис. 2.9). Данное явление связано с пластификацией полимера под действием конденсирующегося газа. Растворимость н-бутана увеличивается с ростом парциального давления, что влечет за собой повышение коэффициента диффузии и проницаемости в целом. Коэффициенты диффузии метана и н-бутана через ПДМС составили  $22 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с и  $5,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, соответственно.

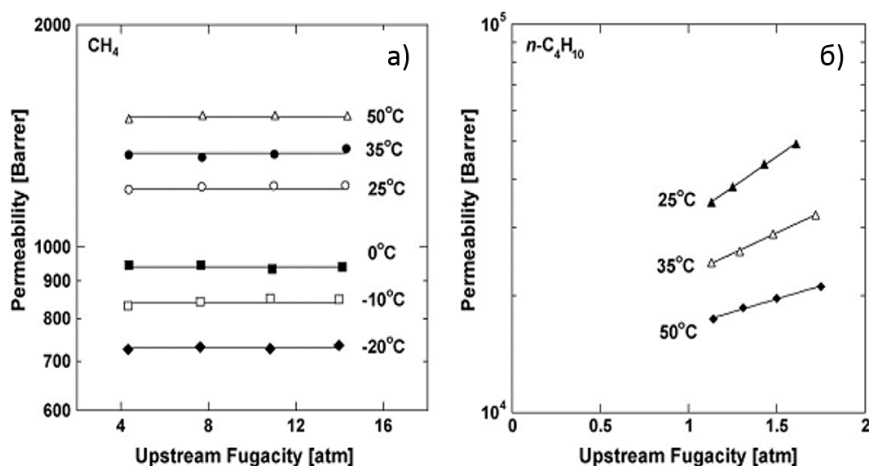
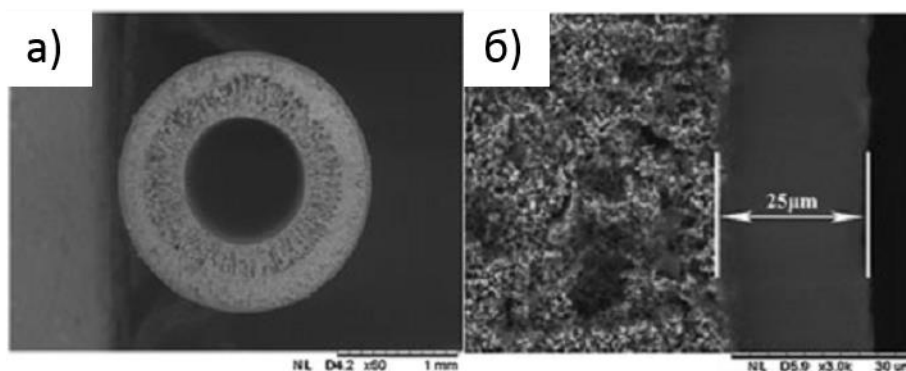


Рис. 2.9. Зависимость коэффициента проницаемости от парциального давления: а) CH<sub>4</sub>; б) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> [79].

Половолоконные мембраны на основе керамического носителя и селективного слоя из полидиметилсилоксана предложены для разделения пары O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> с целью получения

обогащенного кислородом воздуха [80]. Установлено, что проницаемость мембран по кислороду и азоту синхронно возрастает при повышении температуры. Важно отметить, что при этом идеальная селективность  $O_2/N_2$  сохраняется на уровне 2, что свидетельствует о более высокой устойчивости композиционных мембран по сравнению с объемными пленками ПДМС. Авторы работы связывают повышенную устойчивость мембран с влиянием керамической подложки, ограничивающей подвижность цепей полимера.



**Рис. 2.10.** Мембрана на основе ПДМС, нанесенного на керамическую подложку, для разделения смесей  $O_2/N_2$

#### 2.3.4. Физическое старение и пластификация полимеров

Нестабильность проницаемости полимерных мембран во времени вызвана физическим старением полимера [81]. Релаксация макромолекул в более стабильные конформации приводит к их уплотнению. В результате, концентрация и размер ЭСО постепенно уменьшаются, часть микропустот полностью исчезает, и их содержание в полимерной матрице достигает равновесного значения. Данное явление влечет за собой существенное снижение проницаемости. Даже в случае конденсирующихся компонентов, проницаемость по растворимости не может компенсировать потерю элементов свободного объема. Так, например, для тонких пленок полимера с внутренней микропористостью РІМ-1, эффект пластификации молекулами  $CO_2$ , который обладает высокой растворимостью в полимере, перекрывается эффектом физического старения и полимер теряет проницаемость [82].

В настоящее время к физическому старению полимеров обращено пристальное внимание. Тем не менее, полное фундаментальное понимание процесса старения полимеров отсутствует в литературе. Количественно, физическое старение выражается через два ключевых параметра: скорость старения и его глубина [70]. Скорость старения определяется быстротой исчезновения элементов свободного объема в полимере с течением времени:

$$\frac{df}{dt} \sim (f_0 - f_{eq}) \quad 2.15.$$

где  $f_0$  – исходная концентрация элементов свободного объема,  $f_{eq}$  – равновесная концентрация элементов свободного объема.

Глубина физического старения полимера определяется уровнем потери проницаемости с течением времени, так называемым фактором потери проницаемости:

$$\xi \sim \frac{P_0}{P_t} \quad 2.16.$$

где  $P_0$  - проницаемость свежей полимерной пленки,  $P_t$  – проницаемость полимера в момент времени  $t$  в процессе физического старения [70].

Изначально считалось, что чем жестче макромолекулы полимера (внутрицепная жесткость), и чем стабильнее расстояние между цепями (межцепная жесткость), тем устойчивее полимер к физическому старению и пластификации. Однако, анализ старения жесткоцепных полимеров и его влияния на их газотранспортные параметры показывает иную картину. Например, в работе [83] проведено сравнение эволюции проницаемости мембран из полиимида «Матримид» ( $T_c = 338$  °C) и полисульфона. Выяснено, что скорость и глубина старения более жесткоцепного и более проницаемого полиимида выше по сравнению с менее проницаемым полисульфоном, обладающим более гибкими макромолекулами. Аналогично, мембраны на основе полиимида 6FDA-DAM с большей жесткостью цепей и проницаемостью, стареют быстрее и в большей степени, чем мембраны на основе менее проницаемого полиимида 6FDA-mPDA [84; 85]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что ключевым параметром, управляющим скоростью и глубиной физического старения, является неравновесный свободный объем полимера. Чем выше исходная концентрация элементов свободного объема, тем быстрее происходит старение. Кроме того, чем выше жесткость макромолекул, тем с более высокой скоростью происходит их релаксация в равновесные конформации.

Для полимера PIM-1 в настоящее время проведен ряд работ по исследованию динамики его физического старения, как в форме объемных мембран, так и в виде тонких пленок. Изменение газопроницаемости полимера PIM-1 по  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  и  $CO_2$  в процессе физического старения в течение 4 лет изучено в работе [86]. Для разделения вкладов термодинамической и кинетической проницаемости, были проведены независимые измерения эволюции коэффициентов растворимости и диффузии газов во времени. Для измерений были использованы объемные полимерные пленки толщиной 80-100 мкм, с неравновесной начальной концентрацией свободного объема (обработаны метанолом сразу после получения). Следует отметить, что при толщине 80-100 мкм растворимость и коэффициент диффузии полимерных пленок не зависят от толщины. По результатам эксперимента установлено, что главной причиной снижения проницаемости является

уменьшение коэффициента диффузии газов, вызванное сокращением количества свободного объема в полимере (таблица 2.8). При этом, для случая CO<sub>2</sub> показано, что сорбция газа остается практически неизменной во времени. Важно подчеркнуть, что данные результаты были получены на объемных пленках и могут оказаться несправедливы для случая тонких и ультратонких полимерных покрытий.

Таблица 2.8. Эволюция коэффициентов диффузии газов в мембранах PIM-1 с течением времени [86].

газ	D, 10 <sup>-8</sup> см <sup>2</sup> /с		
	свежая мембрана PIM-1 (90 мкм), 25 °С, 1 бар	свежая мембрана PIM-1 (110 мкм), после обработки метанолом	состаренная мембрана PIM-1 (110 мкм) (1200 дней после обработки метанолом)
He	4350	7050	5280
N <sub>2</sub>	83	178	26,7
O <sub>2</sub>	202	526	116
CH <sub>4</sub>	29	67,3	8,7
CO <sub>2</sub>	81	198	43,8

Сравнение эволюции проницаемости для объемных (30 мкм) и тонких пленок (125 нм) полимера PIM-1 по индивидуальным компонентам с течением времени (при 35°С и давлении 2 бар) проведено в работе [82]. Эффект старения и пластификации наиболее выражен для тонких пленок. Для тонких пленок, с увеличением времени старения происходит снижение сорбции CO<sub>2</sub>, не смотря на пластифицирующее действие данного компонента. На примере проницаемости по кислороду для объемных пленок показано, что пленки, содержащие физически адсорбированную воду, в течение 42 часов теряют 14% проницаемости, в то время как мембраны, обработанные метанолом, а также мембраны, подвергнутые высушиванию при 100°С, теряют 53% проницаемости. При этом, обработанные метанолом мембраны обладают наиболее высокой начальной проницаемостью 2500 Баррер, мембраны, с повышенной концентрацией воды – всего 1500 Баррер, а высушенные пленки – 1900 Баррер. Таким образом, сорбированная вода препятствует релаксации цепей в равновесные конформации, замедляя физическое старение полимера. В случае тонких пленок наблюдается иная картина. Несмотря на различную пост-синтетическую обработку, пленки теряют 67-75% проницаемости уже в первые 80 часов. В этой же работе методом *in situ* эллипсометрии исследована эволюция сорбции CO<sub>2</sub> в тонких пленках PIM-1 в зависимости от времени старения пленок, молекулярной массы полимера и температуры. Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности старения, а также с уменьшением молекулярной массы полимера, сорбция CO<sub>2</sub> в тонких пленках снижается.

Методом рассеяния синхротронного излучения на малых, ультрамалых и больших углах проведен детальный анализ динамики старения полимера PIM-1. По данным картин



рассеяния было установлено два отдельных механизма старения. Первый реализуется за счет миграции (диффузии) элементов свободного объема к поверхности пленки. Размер ЭСО при этом практически не меняется. Второй механизм осуществляется за счет сжатия микропустот и резкого уменьшения их размера вплоть до полного исчезновения [87]. Чем меньше толщина пленки, тем быстрее во времени развивается старение. Традиционный метод замедления физического старения путем отжига выше температуры стеклования является неподходящим для полимера PIM-1, поскольку он разлагается выше 350°C. Поэтому альтернативой служит обработка полимера низшими спиртами (этанол, метанол).

Первая работа, в которой наблюдается повышение сопротивления пластификации без ущерба для проницаемости и фактора разделения, опубликована в апреле 2016 года в журнале *Nature Materials* [88]. Предложены композиционные мембраны на основе полиимида 6FDA-DAM и металл-органических каркасных кристаллов для разделения смесей «этилен-этан». Полиимид 6FDA-DAM (4,4'-(гексафтороизопропилиден) дифталевый ангидрид-2,4,6-триметил-1,3-фенилендиамин) проявляет высокую селективность по отношению к этилену, но, как и другие полимеры ограниченно набухает в нем. Металл-органические каркасные структуры состава  $M_2dobdc^4$  (где  $dobdc^4$  -2,5-диоксидо-1,4-бензилдикарбоксилат, а М – катион металла Co, Ni, Mn, Mg) характеризуются наличием гексагональных каналов со средним сечением 1,2 нм, выстланных ионами металла. В результате взаимодействия электронных облаков ионов с системой  $\pi$ -связей в молекулах ненасыщенных углеводородов металл-органические структуры проявляют сильную адсорбционную способность к олефинам. Было установлено, что мембраны, содержащие 33 вес%  $Co_2(dobdc)$ , обладают селективностью  $C_2H_4/C_2H_6$  на уровне 5,0 против 2,7 для обычной пленки полимера с одновременным ростом проницаемости по этилену в 5,3 раза. Аналогично, селективность мембран, содержащих 25 вес.%  $Ni_2(dobdc)$ , достигла значения 4,6, при этом проницаемость по этилену возросла в 2,6 раза.

### **2.3.5. Полимеры в условиях пространственного ограничения**

Изменение свойств полимеров, вызванное геометрическим ограничением, все больше привлекает внимание исследователей в связи с миниатюризацией устройств, что требует управления функциональными свойствами полимеров на молекулярном масштабе.

Стабилизация полимеров в неорганических матрицах неразрывно связана с понятием пространственного (геометрического) ограничения. Пространственное ограничение полимерных макромолекул возникает в случае, когда их характеристические размеры (размер статистического клубка или сегмент Куна) становятся сопоставимы с размером ограничивающего объема [89]. Геометрическое ограничение может приводить к

ощутимому изменению реологических, механических, сорбционных и других свойств полимеров [90–92]. Принято считать, что ключевой причиной, вызывающей изменение свойств, является перестройка конформаций макромолекул в условиях геометрического ограничения [89]. При этом, величины изменения характеристик зависят от природы полимера (фазовое состояние, химический состав мономерного звена), а также природы и сил взаимодействия между полимером и ограничивающим материалом.

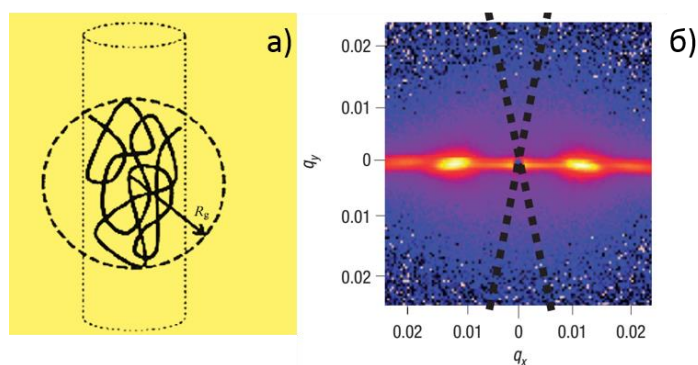
Различают одномерное пространственное ограничение в тонких пленках и двумерное ограничение в каналах мембран-суппортов [91]. Как правило, эффект пространственного ограничения оказывается подобен для обоих случаев. В ультратонких пленках, сформированных на суппортах, полимерные цепи ограничены толщиной пленки (10-100 нм). В каналах мембран-суппортов геометрическое ограничение накладывается размером самого канала. При этом степень двумерного геометрического ограничения макромолекул ( $C$ ) в порах определяют, как отношение гидродинамического радиуса макромолекулы к размеру канала:

$$C = \frac{R}{L} \quad 2.17.$$

где  $R$  - гидродинамический радиус макромолекулы,  $L$  –размер ограничивающего канала.

Рассмотрим поведение полимерных макромолекул в каналах жестких матриц более подробно. В качестве систем для двумерного геометрического ограничения обычно используют цеолиты, углеродные нанотрубки, анодные оксиды вентильных металлов. Внедрение полимера внутрь каналов мембраны-суппорта осуществляют путем фильтрации полимерного раствора или расплава при перепаде давления. В этом случае происходит диффузия полимерных макромолекул и их адгезия на стенках пор мембраны [93]. Важно отметить, что для гибкоцепных полимеров, внедрение полимера в поры внутри нанометровых каналов может осуществляться даже в случае, когда его гидродинамический радиус существенно превышает диаметр канала (отношение  $R/L \geq 1$ ). Данный факт установлен экспериментально при адсорбции макромолекул полиэтиленоксида на цеолитах с диаметром каналов 0,37 нм [94]. Процесс происходит за счет существенной конформационной перестройки цепей и движения их по рептационному механизму. При проникновении расплава или раствора полимера внутрь наноразмерных каналов, часть зацеплений между макромолекулами теряется, за счет чего усиливается динамика цепей. Движущей силой процесса, как правило, является перепад давлений при транспорте полимера. Однако установлено, что макромолекулы способны проникать в каналы, меньшие их по размеру, даже без приложения разности давлений.

В работе [95] методом малоуглового рассеяния нейтронов на полистироле, ограниченном в каналах анодного оксида алюминия с диаметром пор 30 нм, показано, что внутри поры параллельно ее длинной оси средний размер статистического клубка молекулы соответствует таковому в объемном состоянии. При этом, параллельно длинной оси поры наблюдается двумерное ограничение (рисунок 2.11).



**Рис. 2.11.** а) схема полимерной цепи в цилиндрическом канале; б) нейтронограмма полистирола в канале мембраны анодного оксида алюминия

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована динамика полимеров различной природы в каналах анодного оксида алюминия [96]. Показано, что сила взаимодействия полимерных молекул со стенками мембраны является одним из ключевых факторов, определяющих локальную сегментальную подвижность макромолекул в условиях геометрического ограничения. В случае полимеров с полярными группами, гидрофильное взаимодействие со стенками каналов приводит к формированию адсорбционного слоя на границе «полимер-стенка поры мембраны», причем в этом слое сегментальная подвижность макромолекул понижена. В случае гидрофобного взаимодействия, адсорбционный слой не формируется.

Понижение локальной сегментальной подвижности и увеличение жесткости макромолекул в пленках полимера Nafion толщиной менее 70 нм, зафиксировано в работе [97] с использованием флуоресцентной метки. Показано, что на границе «суппорт-тонкая пленка» формируется адсорбционный слой, в котором макромолекулы упорядочены в ламели. В работе [92] изучено влияние геометрического ограничения на растворимость и диффузию паров воды в тонких пленках полимера Nafion. Методами рефлектометрии, а также методом пьезоэлектрического микровзвешивания, было установлено, что для пленок полимера толщиной менее 60 нм характерно существенное снижение предельной растворимости молекул воды. Снижение сорбционной емкости объясняется влиянием пространственного ограничения на упаковку сульфо-групп в пленке полимера.

В работе [90] изучены механические свойства нанокомпозитов на основе полистирола, интеркалированного в поры жесткой матрицы на основе этилен-

оксикарбосилана с диаметром каналов 7 нм. Установлено, что за счет геометрического ограничения, на интерфейсе «жесткая матрица-полимер» формируется тонкий адсорбционный слой, в котором локальная подвижность молекул снижена, а их жесткость увеличена. В результате, прочность нанокомпозитов возрастает по сравнению с объемным полимером и определяется прочностью связей между отдельными макромолекулами.

Эффект геометрического ограничения полимерных цепей наблюдается в некоторых типах гибридных полимер-неорганических мембран (*mixed-matrix membranes*) [98]. Так, в работе [99] эффект пространственного ограничения использован в мембранах на основе этил-целлюлозы и нанопористых пластинок графена для разделения пропана и пропилена. За счет формирования жесткого полимерного слоя на границе «полимер-частицы графена», диффузионный путь был увеличен для молекул пропана, в результате чего идеальный фактор разделения  $C_3H_6/C_3H_8$  возрос в 3 раза (от 3,45 до 10,42) по сравнению с объемной мембраной этил-целлюлозы.

Таким образом, в настоящее время влияние геометрического ограничения на функциональные свойства полимеров все детальнее исследуются в различных аспектах мембранного материаловедения. Однако, не смотря на широкий спектр опубликованных работ, изучение газотранспортных характеристик полимеров в условиях пространственного ограничения остается практически без внимания. Вместе с тем, данная задача является одной из ключевых для создания мембранных материалов нового поколения.

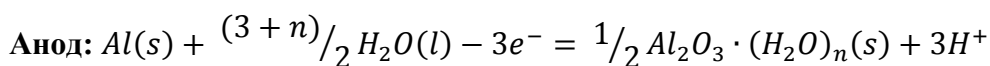
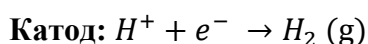
#### **2.4. Мембраны анодного оксида алюминия**

Мембраны анодного оксида алюминия (ААО) представляют собой пористые пленки с цилиндрическими каналами контролируемого диаметра [100]. Благодаря своей микроструктуре, мембраны ААО являются удобными матрицами для пространственного ограничения полимеров [101], а также суппортами для формирования композиционных мембран на основе оксида графена [12].

Мембраны ААО получают путем электрохимического окисления алюминиевой фольги при напряжениях в диапазоне 10 – 250 В в среде растворяющих электролитов ( $H_2SO_4$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $H_3PO_4$ , и т.д.). При этом формируются пористые пленки с точно контролируемым диаметром цилиндрических каналов с узким распределением пор по размерам (дисперсия менее 15 %) ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. Длину и диаметр каналов, а также расстояние между соседними порами, можно варьировать в широких пределах в зависимости от напряжения анодирования и используемого электролита. Типичные значения среднего расстояния между порами лежат

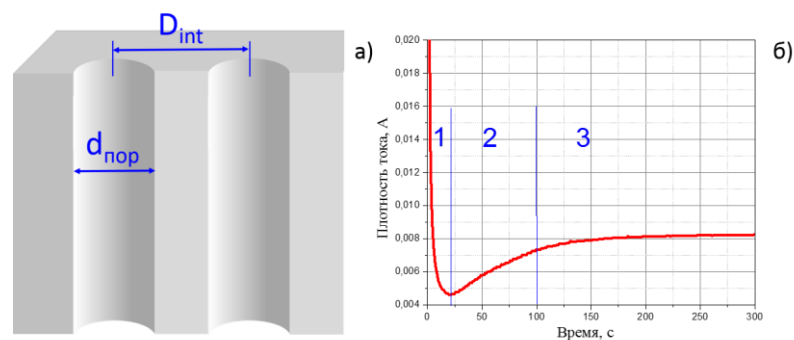
в диапазоне 10 – 500 нм, диаметр пор – 5-200 нм, пористость 3-30% [16; 100; 102]. Пory в структуре анодного оксида обладают малой извилистостью (~1), что обуславливает высокую проницаемость мембран на основе анодных оксидов [16]. Кроме того, анодный оксид алюминия характеризуется высокой концентрацией гидроксильных групп на поверхности (до 10 OH-групп на 1 нм<sup>2</sup> поверхности) [103]. При определенных условиях анодирования, структура пористой пленки представлена системой гексагонально упорядоченных цилиндрических пор с узким распределением по размерам [102]. Все вышеперечисленное делает анодный оксид алюминия идеальным суппортом для композиционных мембран, а также матрицей для исследования веществ в условиях пространственного ограничения.

Реакции, происходящие на электродах при формировании анодного оксида алюминия в кислых растворах электролитов можно записать так:



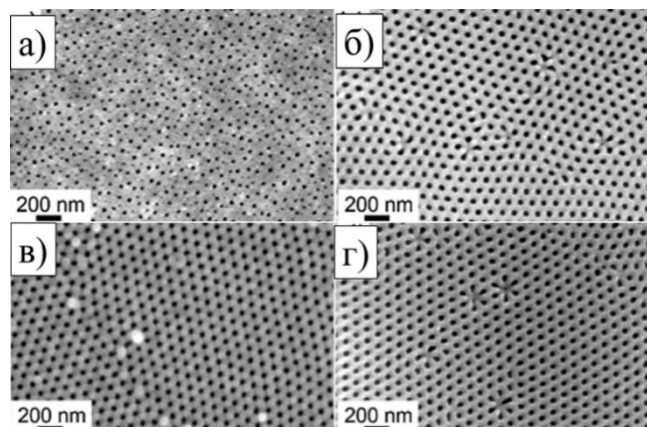
где индексы *s*, *l*, *g* обозначают твердую, жидкую и газовую фазы, *n* принимает значения от 1 до 3.

Формирование оксида происходит на интерфейсе «металл-оксид» за счет электромиграции анионов кислорода O<sup>2-</sup> из электролита и катионов Al<sup>3+</sup> из объема металла к интерфейсу «электролит-оксид». Типичная хроноамперограмма процесса анодирования алюминия отражает три стадии формирования пористой структуры (рис. 2.12). На первой стадии формируется непористый барьерный слой, толщина которого пропорциональна напряжению анодирования. При этом наблюдается экспоненциальное уменьшение плотности тока на хроноамперограмме. Линии напряженности электрического поля, концентрирующиеся в местах дефектов барьерного слоя, поляризуют связь Al-O, в результате чего происходит локальное растворение оксидной пленки, которое влечет за собой начало формирования пористой структуры (стадия 2). Теплота, выделяемая в данном процессе, способствует увеличению скорости растворения и вследствие конкурентного роста часть пор прекращает свой рост [104] (стадия 3).



**Рис. 2.12.** а) параметры микроструктуры анодного оксида алюминия; б) Хроноамперограмма процесса анодирования

Для получения анодного оксида алюминия с гексагонально упорядоченными порами в 1995 году был предложен способ двухстадийного окисления [102]. В этом случае оксидную пленку, сформированную в процессе первого анодирования (жертвенный слой) селективно удаляют, в результате чего остается алюминиевая реплика с периодически структурированной поверхностью. Анодирование данного темплата приводит к образованию пленки с гексагонально упорядоченными порами как на верхнем, так и на нижнем интерфейсе (рис. 2.13).



**Рис. 2.13.** Микроструктура мембран АОА: одностадийное анодирование: а) верхний интерфейс; б) нижний интерфейс; двухстадийное анодирование: в) верхний интерфейс; г) нижний интерфейс.

В работе [105] методом линейной вольтамперометрии показано, что для формирования пленок с гексагонально упорядоченной микроструктурой необходимо проводить анодирование в таком режиме, когда скорость роста оксида ограничена либо миграцией ионов в барьерном слое (или на его границах), либо диффузией продуктов и реагентов в каналах образующейся пленки. В случае смешанного режима, формируются пленки с разупорядоченной структурой за счет постоянного ветвления пор, вызванного различной скоростью их роста. Знание данной закономерности позволяет проводить целенаправленный поиск условий формирования анодного оксида алюминия с

упорядоченной системой каналов вместо традиционного эмпирического отбора, использовавшегося ранее.

Мембраны анодного оксида алюминия характеризуются высокой газопроницаемостью (более  $300 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$  по  $\text{He}$ ) [16; 104; 106]. В стандартных условиях транспорт газов в мембранах анодного оксида алюминия преимущественно происходит по механизму диффузии Кнудсена, которая характеризуется достаточно низкой селективностью. При охлаждении мембраны возможен переход в режим капиллярной конденсации. В этом случае конденсирующийся компонент блокирует поры мембраны, и затрудняет транспорт постоянных газов в смеси, в результате чего возможно резкое повышение селективности мембраны [6].

Следует отметить, что возможность изменения напряжения в ходе формирования пленок анодного оксида алюминия открывает широкие возможности для дизайна мембранных материалов с иерархической (асимметричной) пористой структурой. В работе [107] установлено, что плавное снижение напряжения анодирования в  $\sqrt{n}$  раз приводит к ветвлению пор на  $n$  частей. Данный факт объясняется линейной зависимостью между диаметром пор и напряжением анодирования. Формирование асимметричной микроструктуры позволяет получать мембраны с тонким микро- или мезопористым селективным слоем на крупнопористой подложке, что очень удобно при реализации разделения газовых смесей.

## 2.5. Постановка задачи

Согласно проведенному анализу литературы, основными мембранными материалами для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей являются микропористые полимеры с термодинамической селективностью, такие как полидиметилсилоксан, полимеры с внутренней микропористостью, полинорборнены. Однако, проницаемость микропористых полимерных мембран обусловлена неравновесными элементами свободного объема в структуре полимера, концентрация которых значительно снижается со временем, приводя к существенному уменьшению проницаемости и селективности полимера. Для стабилизации элементов свободного объема возможны, как минимум, два подхода: внедрение в полимерную мембрану наночастиц (углеродные нанотрубки, цеолиты, металл-органические каркасные структуры) либо фиксация полимерных макромолекул в каналах жестких неорганических матриц (пространственное ограничение полимера). В случае последнего подхода, можно ожидать снижения сегментальной подвижности макромолекул, приводящее к изменению

проницаемости полимера, вследствие чего становится возможным управление его газотранспортными свойствами.

С другой стороны, в качестве альтернативы полимерным мембранным материалам можно рассматривать неорганические мембраны на основе оксида графена, слоистая микроструктура которых представлена системой параллельных квазидвумерных нанощелей. Капиллярная конденсация паров в нанощелях оксида графена позволяет ожидать одновременного увеличения проницаемости, обусловленное Лапласовским давлением в жидкости, и селективности мембраны за счет блокировки межслоевого пространства конденсатом. В то же время, вопрос о механизме газоразделения в оксиде графена остается открытым, вследствие 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 как с экономической, так с и технологической точки зрения, поскольку характеризуются высокой стоимостью и низкой механической прочностью, поэтому наиболее эффективным представляется создание композиционных мембран на их основе.

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.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Синтез мембран анодного оксида алюминия

Пленки анодного оксида алюминия толщиной 100 мкм, выбранные в качестве мембран-суппортов, получали методом анодного окисления алюминия (99,999% чистоты, ЗАО «Титан») в растворах 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в интервале напряжения анодирования 10-120 В. Данный способ позволяет точно контролировать диаметр каналов и расстояние между центрами пор мембраны в соответствии с выбранными условиями анодирования, а также получать пористые пленки заданной толщины. Согласно известным соотношениям, диаметр пор анодного оксида алюминия пропорционален напряжению анодирования с коэффициентом пропорциональности 0,95 а среднее расстояние между порами пропорционально напряжению анодирования с коэффициентом пропорциональности 1,9–2,2. Кроме того, толщина формируемых пленок пропорциональна заряду, протекшему в процессе анодирования, с выходом по току 0,85-0,95, что соответствует росту анодного оксида с эффективностью 0,415 – 0,546 мкм·см<sup>2</sup>/Кл [108].

Перед анодированием, для удаления тонкой защитной оксидной пленки с поверхности алюминиевой фольги, проводили ее электрохимическую полировку с использованием электролита, содержащего 185 г/л  $\text{CrO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (880 мл/л). Полировку проводили в импульсном режиме (40 импульсов длительностью 3с каждый) при плотности тока 0,65 А/см<sup>2</sup> и ограничении по напряжению 20В.

Оксидные пористые пленки с диаметром пор 10-80 нм были получены в форме симметричных мембран с прямыми каналами, перпендикулярными плоскости пленки. Для получения мембран с диаметром пор в среднем диапазоне (25 – 40 нм), анодирование проводили в две стадии: формировали пленку оксида алюминия при заданном напряжении, стравливали ее в водном растворе 20 г/л  $\text{CrO}_3$  и 35 мл/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и повторяли анодное окисление при том же напряжении. Данный подход позволяет снизить количество тупиковых пор в структуре и достичь максимальной сквозной пористости и газопроницаемости [16]. Также, были получены асимметричные мембраны ААО-10-40 и ААО-120-40-10 с переменным диаметром пор по толщине пленки. В первом случае окисление проводили сначала при 10 В до достижения толщины 7 мкм в соответствии с протекшим зарядом, а затем резко повышали напряжение до 40В и получали слой оксида толщиной 93 мкм. Увеличение напряжения в процессе роста позволяет сформировать в верхнем слое поры малого диаметра (~10 нм), а в нижнем - большего диаметра: ~40 нм. При этом, на границе между слоями некоторые поры малого диаметра расширяются, тогда как остальные останавливают свой рост [104]. Аналогично получали асимметричные мембраны

ААО-120-40-10, для чего сначала проводили окисление при 120 В для формирования крупнопористого слоя мембраны толщиной 90 мкм (диаметр пор ~ 80 нм), далее напряжение снижали до 40 В со скоростью 0,01 В/с, при этом формировали переходный слой толщиной 5 мкм с диаметром пор ~35 нм. На последнем этапе формировали селективный слой толщиной 5 мкм (диаметр пор ~ 10 нм) при напряжении 10В.

Анодирование проводили в специально сконструированных тефлоновых ячейках с верхнеприводными мешалками. На крышке ячейки закрепляли кольцевой катод, в основании ячейки с помощью токосъемника закрепляли алюминиевую фольгу (анод). В ячейку помещали 200-230 мл электролита, так чтобы электролит полностью покрывал кольцевой катод. Анодное окисление при напряжениях 25-80 В проводили при температуре 0-2 °С и постоянном перемешивании при скорости 380 об/мин. В случае анодирования при напряжениях 100-120В температуру электролита устанавливали до -3 °С во избежание пробоя оксидной пленки, а электролит прокачивали через ячейку с помощью перистальтического насоса ВТ-600-2 (Longer Pump). Диаметр мембран анодного оксида составил 2,1 см (площадь 3,46 см<sup>2</sup>). После анодирования, мембраны промывали водой для удаления остаточного электролита.

Таблица 3.1. Условия анодирования алюминия.

№	Образец	Состав электролита	Напряжение	Толщина мембраны, контролируемая кулонометрически, мкм
1	ААО-25*	0,3М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25В	100
2	ААО-40*	0,3М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40В	100
3	ААО-60	0,3М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60В	100
4	ААО-100	0,3М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100В	100
5	ААО-120	0,3М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	120В	100
6	ААО-10-40	0,3М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10В-40В	7 мкм толщина слоя с диаметром пор 10 нм, 93 мкм- толщина слоя с диаметром пор 36 нм
7	ААО-120-40-10	0,3М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	120В-40В-10В	90 мкм-слой с диаметром пор 100 нм, 5 мкм-слой с диаметром пор 36 нм, 5 мкм – слой с диаметром пор 10 нм

\*-двухстадийное анодирование

Для удаления остаточного алюминия под слоем анодного оксида, образцы закрепляли в специальной тефлоновой ячейке и проводили селективное удаление алюминия в растворе 0,5 М CuCl<sub>2</sub> в 5 об.% HCl. В результате были получены пленки анодного оксида, в рамке металлического алюминия. Чтобы получить мембраны со сквозной пористостью, проводили селективное удаление непористого барьерного слоя с электрохимическим детектированием момента открытия пор [109]. Для этого, мембрану закрепляли между двумя отсеками ячейки для травления, отсек со стороны барьерного слоя мембраны заполняли раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (25 об.%), второй отсек заполняли раствором KCl (0,2 моль/л). Травление проводили при постоянном перемешивании. В отсеки помещали электроды из стеклогуглерода и фиксировали изменение силы тока во времени.

## 3.2. Получение композиционных мембран

### 3.2.1. Получение композиционных мембран на основе оксида графена

Для получения композиционных мембран «оксид графена/анодный оксид алюминия» использовали суспензии оксида графена нескольких типов (таблица 3.2):

1. Нанодиски оксида графена, полученные окислением терморасширенного графита (TEGO = thermally expanded-based graphene oxide),
2. Нанодиски оксида графена, полученные окислением среднечешуйчатого графита (MFGO = medium flake-sized graphene oxide),
3. Наноленты оксида графена, полученные окислением одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ) (CNT GO = carbon nanotube graphene oxide)

Таблица 3.2. Типы оксида графена, используемые для получения композиционных мембран

Оксид графена	Размер частиц, нм	Метод получения	Концентрация полученной водной суспензии ОГ, мг/мл
TEGO	3300±1000	[41]	4,0
MFGO	730±100	[41]	6,0
CNT-GO	140±20	[110]	2,3

Получение TEGO, MFGO и CNT-GO проводили модифицированным методом Хаммера. Для этого, 3 г графита (либо 1,5 г одностенных углеродных нанотрубок) подвергали расслаиванию/деагрегации в смеси концентрированных серной и фосфорной кислот в объемном соотношении  $H_2SO_4:H_3PO_4$ , равном 9:1. На второй стадии, к полученной суспензии постепенно, в течение 60 минут, добавляли 18 г  $KMnO_4$  (хч, 99%) при постоянном перемешивании. Смесь оставляли при постоянном перемешивании на 24 часа при 50°C для окисления углеродных прекурсоров. Далее, суспензии добавляли 30 г щавелевой кислоты для восстановления иона  $Mn^{4+}$  до  $Mn^{2+}$ . Полученную смесь разбавляли 400 мл 5 вес. %  $H_2SO_4$  и оставляли перемешиваться в течение 1 ч. Полученные суспензии оксида графена многократно промывали дистиллированной водой и центрифугировали до pH 4, затем очищали диализом в течение 30 дней. Окисление одностенных углеродных нанотрубок проводили аналогично [110].

Для получения оксида графена по методу Броди использовали терморасширенный графит. Окисление проводили в две стадии. В плоскодонную колбу объемом 100 мл добавляли 0,7 г терморасширенного графита и 9,6 г хлората калия при постоянном перемешивании и охлаждении на ледяной бане. К полученной смеси добавляли 24,5 мл дымящейся азотной кислоты (со скоростью одна капля в секунду). Колбу оставляли при постоянном перемешивании и комнатной температуре в течение 12 часов, а затем реакционную смесь нагревали до 60 °C и оставляли в течение 8 часов для дальнейшего окисления графита. Таким образом была получена первая серия оксида графена (BGO1).

Далее, BGO1 повторно окислили выше описанным способом, при этом полученную смесь перемешивали при 60 °С в течение 20 часов. Полученный оксид графена также многократно промывали деионизированной водой до рН раствора 6 и получали водную суспензию оксида графена Броди.

Размер частиц оксида графена определяли на основании статистического анализа микрофотографий, полученных методом растровой электронной микроскопии (см. Приложение I). Для анализа, готовили разбавленные водно-метанольные суспензии TEGO, MFGO и CNT-GO (концентрация 3 мг/л). Затем суспензии наносили на предварительно окисленные кремниевые пластинки, высушивали и анализировали методом РЭМ. Полученные микрофотографии анализировали в программе ImageJ и строили распределение частиц по размерам.

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 исходные суспензии оксида графена разбавляли водой и метанолом до концентрации 1 мг/л в водно-метанольной смеси с соотношением  $H_2O:CH_3OH = 1:5$ . Суспензии подвергали ультразвуковой обработке в течение 35-40 мин для расслоения оксида графена. Далее, полученные суспензии наносили на суппорты ААО при скорости вращения подложки 1500-2800 об/мин. Вследствие довольно слабой адгезии нанолент оксида графена к поверхности суппорта, нанесение суспензий нанолент проводили при более низких скоростях вращения 1500-2000 об/мин. Мембраны на основе смеси нанолент и нанолент оксида графена для испытаний под давлением, готовили аналогично, путем нанесения смешанных суспензий с концентрацией нанолент 5-15%.

Для получения мембран методом фильтрации под давлением, 15 мл 0,6 мг/мл водно-метанольной суспензии оксида графена фильтровали через мембраны ААО в специализированной ячейке при перепаде давления 1,5 бар. Образцы, упоминаемые в работе, а также основные параметры методов формирования образцов приведены в табл. 3.3. Для обозначения образцов использовали шифр, включающий тип оксида графена использованный при нанесении, а также 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.

Таблица 3.3. Условия получения композиционных мембран на основе оксида графена

Образец	Диаметр пор мембраны-суппорта, нм	Концентрация суспензии, мг/мл	Скорость вращения, об/мин; перепад давления, бар (для метода фильтрации)
TEGO/AAO-10	10	1,0	2800
TEGO/AAO-40	36	1,0	2800
TEGO/AAO-120	80	1,0	2800
MFGO/AAO-10	10	1,0	2800
MFGO/AAO-40	36	1,0	2800
MFGO/AAO-40-p	36	0,006	1,5 бар
MFGO/AAO-120	80	1,0	2800
CNT-GO/AAO-10	10	1,0	1500-2000
CNT-GO/AAO-40	36	1,0	1500-2000
MFGO-CNTGO-5	80	1,0, 5 % нанолент	2800
MFGO-CNTGO-15	80	1,0, 15 % нанолент	2800

### 3.2.2. Получение композиционных мембран на основе высокопроницаемых полимеров

Композиционные мембраны PIM-1/AAO получали путем нанесения растворов полимеров на вращающуюся оксидную подложку. Мембрану анодного оксида прижимали вакуумом для инфильтрации полимерного раствора внутрь каналов оксида. Чтобы контролировать степень проникновения полимерного раствора в каналы анодного оксида, глубину вакуума поддерживали на уровне 0,7 - 0,03 бар. Полимерный раствор готовили небольшими объемами в стеклянных виалах путем растворения полимера PIM-1 в хлороформе (плотность 1,49 г/см<sup>3</sup>). Хлороформ был выбран в качестве растворителя, поскольку он проявляет наивысшее химическое сродство к макромолекулам полимера по сравнению с другими растворителями, такими как тетрагидрофуран, дихлорометан и бензиловый спирт, за счет чего раствор полимера в хлороформе обладает наилучшими пленкообразующими свойствами. С целью равномерного распределения макромолекул в растворе и для исключения формирования межмолекулярных агрегатов, полимерный раствор перед нанесением на подложку обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне "Elmasonic P" при частоте 37 кГц в течение 4 минут. Раствор наносили на вращающуюся подложку отдельными каплями (объем каждой капли 20 мкл). В результате получали композиты с двухслойным селективным покрытием: первый слой внешний, целиком покрывающий поверхность мембраны, второй слой – внутренний, включающий в себя макромолекулы полимера, пространственно (геометрически) ограниченные жесткими каналами анодного оксида. Структура оксидной матрицы при этом выполняет функцию ограничивающего фактора и определяют степень геометрического ограничения полимерных макромолекул. Для выяснения влияния степени геометрического ограничения на газотранспортные характеристики полимеров были получены композиционные мембраны с диаметром пор подложки от 21 до 80 нм. Для определения оптимальных

условий формирования бездефектных пленок концентрацию раствора полимера и скорость вращения пористой подложки варьировали в диапазонах 0,057-1,7 масс.% и 1500-3200 об/мин, соответственно. Для корректного выявления эффектов геометрического ограничения также были получены мембраны с однослойным селективным покрытием без внедрения полимера в каналы оксидной матрицы. Для этого, полимерный раствор наносили на оксидную мембрану при приложении малого избыточного давления (менее 0,03 бар) с обратной стороны мембраны (шифр мембраны сравнения PIM-1/AAO-40-F). Качество каждой мембраны было аттестовано путем измерения ее газопроницаемости по кислороду и азоту с дальнейшим расчетом идеального фактора разделения  $O_2/N_2$ . Идеальная селективность по данной паре газов изначально считается маркером отсутствия дефектов в полимерных пленках [60]. В случае если идеальный фактор разделения на мембране для пары  $O_2/N_2$  составлял менее 2,0, мембрана считалась непригодной для дальнейших исследований газопроницаемости в связи с дефектностью. Аналогичным образом получали композиционные мембраны на основе полинорборнена и полидиметилсилоксана. Формирование композиционных мембран на основе полинорборнена проводили путем нанесения раствора полимера в толуоле с концентрацией 1,5-3,0 масс.% при скорости вращения 1000-2800 об/мин. Формирование мембран на основе анодного оксида и ПДМС проводили путем нанесения полимерного раствора с концентрацией 2,0 масс.%. Основные условия формирования композиционных мембран на основе геометрически ограниченных полимеров, упоминаемых в последующих разделах, приведены в таблице 3.4.

*Таблица 3.4. Условия получения композиционных полимер-неорганических мембран.*

№	Шифр образца	Скорость вращения, об/мин	Концентрация раствора, масс. %, растворитель
1	PIM-1/AAO-40-F	3200	1,7, хлороформ
2	PIM-1/AAO-25	3200	1,7, хлороформ
3	PIM-1/AAO-40	3200	1,7, хлороформ
4	PIM-1/AAO-60	3200	1,7, хлороформ
5	PIM-1/AAO-100	3200	1,7, хлороформ
6	PIM-1/AAO-120	3200	1,7, хлороформ
7	PIM-1/AAO-40	1500	0,057, хлороформ
8	PIM-1/AAO-40	1800	0,17, хлороформ
9	PIM-1/AAO-40	2500	0,85, хлороформ
10	PIM-1/AAO-40	3200	1,7, хлороформ
11	PTCNSi/AAO-25	2500	3,0, толуол
12	PTCNSi/AAO-40	2500	3,0, толуол
13	PTCNSi/AAO-120	2500	3,0, толуол
14	ПДМС/AAO-40	2000	2,0, толуол
15	ПДМС/AAO-10-40	2000	2,0, толуол

### **3.3. Методы исследования**

#### **3.3.1. Растровая электронная микроскопия**

Растровая электронная микроскопия образцов анодного оксида алюминия, композиционных мембран и полимерных реплик была проведена на электронных микроскопах Leo Supra 50 VP (21 кВ, детекторы VPSE и SE2) и Carl Zeiss NVision 40 (5 кВ, детектор InLens). Все образцы покрывали тонким слоем хрома (5-10 нм). Для получения сколов композиционных полимер-неорганических мембран, мембраны перед скалыванием предварительно замораживали в жидком азоте для исключения деформации полимерного покрытия. Для изучения микроструктуры полимера в мембранах и доказательства проникновения полимерных макромолекул внутрь каналов анодного оксида, осуществляли селективное удаление оксида алюминия с формированием реплик полимера. Для этого композиционные мембраны аккуратно фиксировали в штативе и помещали в раствор 0,5 М NaOH. Полное растворение оксидной матрицы происходило в течение 20 минут. Отделенные таким образом полимерные покрытия переносили на металлические пластинки, высушивали при комнатной температуре и анализировали методом РЭМ.

#### **3.3.2. Спектроскопия люминесценции**

Для определения общего содержания полимера PIM-1 в композитах, была использована спектроскопия люминесценции. Благодаря наличию нитрильных групп, полимер PIM-1 имеет максимум люминесценции на длине волны 510 нм [111]. Для измерений композиционные мембраны помещали под луч лазера на расстоянии 1 см и проводили измерение интенсивности свечения в разных точках покрытия; полученные значения усредняли. Возбуждение люминесценции проводили на длине волны 473 нм при мощности лазера 80 мВ. Интенсивность люминесценции на длине волны 510 нм измеряли с помощью спектрометра Ocean Optics 65PRO. В качестве образца сравнения была использована пленка полимера PIM-1 толщиной 1,14 мкм, нанесенная на тонкое покровное стекло. Поскольку поглощение полимерных пленок толщиной 1-5 мкм при длине волны 473 нм не превышает 50%, то толщину пленки оценивали на основании соотношения Ламберта-Бера, пренебрегая концентрационным тушением.

#### **3.3.3. УФ-видимая спектроскопия**

Спектры поглощения композиционных мембран на основе оксида графена и анодного оксида алюминия получали на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 950 в интервале длин волн от 250 до 800 нм. Измерения проводили с использованием



интегрирующей сферы диаметром 100 мм в режиме диффузного отражения (положение образца – за интегрирующей сферой) и полного поглощения (положение образца – внутри интегрирующей сферы). Ввиду высокой прозрачности мембран при съемке спектров диффузного отражения за образцом располагали белый стандарт. Дополнительно, при тех же условиях снимали спектры поглощения суппортов анодного оксида алюминия, которые затем вычитались из спектров поглощения композиционных мембран.

### **3.3.4. Исследование образцов методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения**

Исследование селективных слоев на основе оксида графена проводили методом рефлектометрии и малоугловой дифракции синхротронного излучения при скользящем падении (GISAXS) в геометрии Брегга-Брентано на линии ID-10 Европейского Центра Синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Измерения проводили с использованием двухкристального дефлектора, специально разработанного для исследований интерфейсов и поверхности жидкостей, отклоняющего пучок в вертикальной плоскости. Монохроматический рентгеновский пучок с энергией 8кэВ ( $\lambda=0,155$  нм,  $\Delta\lambda/\lambda=10^{-4}$ ) фокусировали на образце с помощью параболических преломляющих линз до сечения  $250 \times 54$  мкм<sup>2</sup> в вертикальном и горизонтальном направлениях, соответственно. Образцы фиксировали на активной антивибрационной системе. Дифракционные картины (GISAXS) были записаны с помощью двумерного детектора Pilatus 300K (размер пикселя  $172 \times 172$  мкм<sup>2</sup>,  $487 \times 619$  пикселей), при угле падения  $\mu = 5^\circ$ , угле отражения  $\theta = 5^\circ$  и угле в плоскости  $\phi = 10^\circ$ . Расстояние от образца до детектора составляло 38,5 мм. Данные рефлектометрии записывали с помощью линейного детектора Mythen 1K (1280 пикселей, размер пикселя  $8000 \times 50$  мкм<sup>2</sup>) при расстоянии от детектора до образца 970 мм. Коллимацию отраженного пучка проводили с помощью двух щелей: S1 ( $1 \times 2,3$  мм<sup>2</sup>) и S2 ( $1,5 \times 4,5$  мм<sup>2</sup>), расположенных на расстоянии 465 мм и 950 мм от образца, соответственно.

Для подтверждения формирования тонкого адсорбционного слоя в каналах анодного оксида алюминия, был проведен эксперимент по малоугловому рассеянию синхротронного излучения на образцах композиционных мембран. Были изучены композиционные мембраны на основе полимера с внутренней микропористостью PIM-1 сформированные на основе мембран анодного оксида алюминия с диаметром пор 25 и 40 нм (PIM/AAO-25 и PIM/AAO-40). Измерения проводили на линии ID-02 Европейского Центра Синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Использован пучок рентгеновских лучей с энергией 12,4 кэВ (длина волны  $\lambda = 0,995$  Å,  $dE/E = 2 \cdot 10^{-4}$ ). Образец располагали на расстоянии 65 м от источника излучения. Пучок был сфокусирован тороидным зеркалом

на массив CCD модулей двумерного детектора Rayonix MX-170HS (полное разрешение  $3840 \times 3840$  пикселей размером  $44 \times 44$  мм). Детектор был расположен на расстоянии 7 м от образца. Размер пучка на образце составил  $0,2 \times 0,4$  мм. Перед измерением, образцы вымачивали в гексане, для визуализации контраста на рассеивающих интерфейсах «газ/полимер» и «газ/ААО» в ходе испарения гексана. Время экспозиции составило от 5 до 30 секунд. Чтобы избежать вклада малоугловой дифракции на структуре анодного оксида алюминия в картину рассеяния на полимере, образец позиционировали под углом  $60^\circ$ , при этом дифракционная картина от структуры ААО представляла собой вертикальную линию рефлексов на двумерном детекторе (радиус сферы Эвальда много больше  $q_{\max}$ ). Для последующего анализа использовали сектор векторов рассеяния ( $24^\circ$ ) в направлении, перпендикулярном сечению сферы Эвальда. Данный подход позволяет практически полностью избежать вклада от периодической структуры пор, при этом сохраняя информацию о рассеянии на внутренних интерфейсах.

### 3.3.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследования пленок оксида графена методом комбинационного рассеяния осуществляли на рамановском спектрометре Renishaw InVia, оснащенный конфокальным микроскопом Leica DMLM (объектив 50x). При исследовании использовали возбуждающее лазерное излучение с длиной волны 514,4 нм (аргоновый лазер, мощность 50 мВ) и 633 нм (гелий-неоновый лазер, мощность 20 мВ). Для детектирования рассеянного излучения были использованы edge-фильтры ( $100 \text{ см}^{-1}$ ), дифракционные решетки 1200-2400 линий/мм и Пельтье-охлаждаемый ПЗС-детектор с разрешением  $1024 \times 568$  пикселей. Спектральное разрешение составляло  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ . Картирование пленок проводили в режиме сканирования линейно-фокусированным пучком (режим Streamline, длина облучаемой области 50 мкм, толщина менее 1 мкм) с пространственным разрешением 1,2 мкм. Общее время накопления спектра составило 200 с при оптической мощности возбуждающего излучения  $0,1 \text{ мВ/мкм}^2$ . Полученные данные обрабатывали в программе Renishaw Wire 3.4. Для определения позиций и интенсивностей пиков с рамановским сдвигом  $\sim 1350$ ,  $\sim 1500$  и  $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$  проводили полнопрофильный анализ спектров с использованием аппроксимации пиков функцией псевдо-Фойгта в области  $1250\text{-}1750 \text{ см}^{-1}$  и описанием базовой линии полиномом третьего порядка.

### 3.3.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование образцов оксида графена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в  $C1s$  and  $O1s$  области проводили на спектрометре SPECS (Германия) в ФТИ УрО РАН (Ижевск) с использованием Mg K- $\alpha$  излучения ( $E_{ex}=1254$  эВ). После съемки спектров образцы подвергали травлению ионами аргона с энергией 2,5 эВ при ионном токе 10 мкА и снова снимали спектры. Все полученные спектры калибровали по энергии связи компоненты  $C1s$  для чистого графита (284,6 эВ), которая соответствует углероду в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Полученные данные обрабатывали с помощью программного пакета CasaXPS. Деконволюция спектров была проведена с помощью функции Гаусса (70%)-Лоренца при фиксации FWHM всех спектральных компонентов с одновременным учетом параметров фона по алгоритму Ширли.

### 3.3.7. Исследование транспортных характеристик мембран

Проницаемость мембран анодного оксида алюминия и композиционных мембран измеряли по следующим газам:  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , и  $n-C_4H_{10}$ . Для исследования газотранспортных характеристик мембран использовали специальный испытательный стенд (рис. 3.1). Мембрану зажимали между двумя отсеками в ячейке для измерения газопроницаемости. Потоки газов измеряли с помощью потокомеров SLA5850 (Brooks, Англия). Перепад давления в процессе измерения контролировали с помощью датчиков давления PD-100-DI (OVEN, Россия). Перед проведением измерений систему откачивали до давления  $10^{-4}$  мбар с помощью вакуумной станции T-Station 75 (BOC Edwards, Англия). Температура в ходе измерений составляла  $22\pm 2^\circ C$ , давление 1 атм. Измерения проводили в стационарном (потокомер F2 и вакуумный вентиль открыты) и в нестационарном режиме (потокомер F2 и вакуумный вентиль закрыты). В стационарном режиме систему выдерживали до достижения постоянного значения давления газа до и после мембраны, а также потока газа через мембрану (показания потокомера F2). После этого систему переводили в нестационарный режим, в котором измеряли зависимость прироста давления за мембраной (давление P2) от времени. Проницаемость мембран рассчитывали по результатам измерения в стационарном режиме по следующей формуле:

$$P = \frac{J}{S \cdot \Delta p} \quad 3.1.$$

где  $J$  – интегральный поток, определенный при помощи расходомера F2, л/ч,  $S$  – площадь мембраны,  $m^2$ ,  $\Delta p$  – перепад давления, атм.

При измерениях газопроницаемости в нестационарном режиме, проницаемость мембраны рассчитывалась на основании графика зависимости давления от времени в

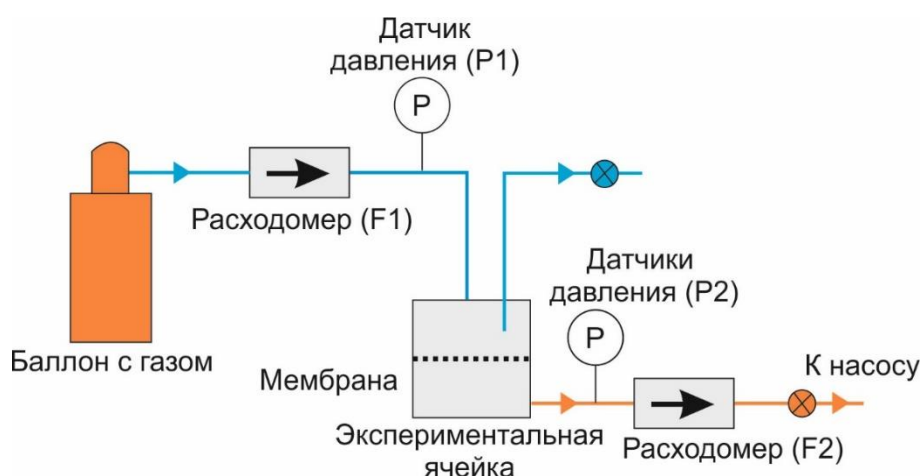
пермеатном объеме. По угловому коэффициенту зависимости давления от времени рассчитывался прирост количества вещества в пермеатном объеме, на основании этих данных, проницаемость мембраны определялась по формуле:

$$F = \frac{\Delta v}{\Delta p \cdot S} \quad 3.2.$$

где  $\Delta v$  количество вещества, прошедшего через мембрану за время  $\tau$ , которое рассчитывается по формуле:

$$\Delta v = \frac{\Delta p \cdot V}{\Delta \tau \cdot R \cdot T} \quad 3.3.$$

где  $\Delta p / \Delta \tau$  - угловой коэффициент графика зависимости давления от времени,  $V$  - объем ячейки,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура в ячейке.

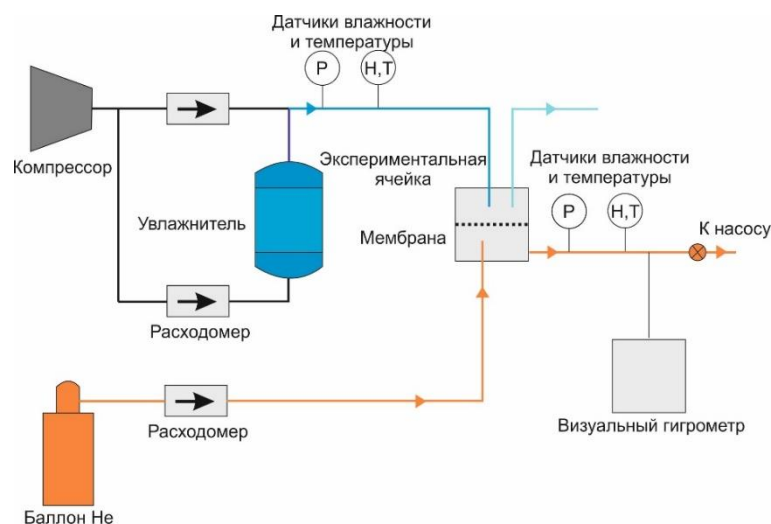


**Рис. 3.1.** Схема установки для измерения газопроницаемости по индивидуальным газам

Измерение потока паров воды через композиционные мембраны проводили при варьируемых значениях влажности сырьевого потока газа (рис. 3.2.). Проницаемость мембраны по воде определяли на основании содержания паров воды в газе-носителе, обдувающим мембрану со стороны пермеата, по формуле:

$$F = J_{He} \cdot RH_{out} \cdot S \cdot P_{out} \cdot (RH_{in} - RH_{out}) \quad 3.4.$$

где  $J_{He}$  – поток газа-носителя, л/ч;  $S$  – площадь мембраны ( $m^2$ ),  $P_{sat}$  - давление насыщенных паров воды при температуре измерения, бар,  $RH_{in}$  – относительная влажность сырьевого потока,  $RH_{out}$  – относительная влажность газа со стороны пермеата.



**Рис. 3.2.** Схема установки для измерения проницаемости мембран в условиях варьируемой влажности

Относительная влажность сырьевого потока и газа-носителя была измерена с помощью датчиков температуры/влажности НН-4000. Дополнительно, относительную влажность газа-носителя определяли на основании измерения температуры точки росы с использованием визуального гигрометра с охлаждаемым зеркалом ТОРОС 3-2ВУ.

### 3.3.8. Исследование сорбционных характеристик мембран

Сорбционные характеристики композиционных мембран на основе оксида графена и на основе высокопроницаемых полимеров были измерены методом пьезоэлектрического микровзвешивания с использованием кварцевых резонаторов, на поверхность которых с обеих сторон нанесены серебряные электроды. Собственная частота кварцевых резонаторов составляет, в среднем, 12 МГц. Принцип измерения заключается в том, что на поверхность кварцевых резонаторов наносится вещество, сорбционную емкость которого необходимо исследовать, и затем измеряется изменение частоты колебаний кварцевых резонаторов по мере сорбции компонента исследуемым веществом. Сорбционная емкость выражается как процентное содержание компонента в исследуемом веществе:

$$\omega(A) = \frac{f(A) - f_0}{f_0} \cdot 100\%$$

Где  $\omega(A)$  – сорбционная емкость исследуемого вещества по компоненту А, %,  $f_0$  – частота колебаний кварцевого резонатора с нанесенным веществом при нулевом содержании сорбируемого компонента А, МГц,  $f(A)$  – частота колебаний кварцевого резонатора с нанесенным веществом в процессе сорбции компонента А, МГц.

Сорбционную емкость оксида графена измеряли по парам воды, а также по азоту. Эксперимент проводили с использованием двух кварцевых резонаторов. На первый

резонатор (рабочий резонатор) была нанесена водно-метанольная суспензия оксида графена ( $c = 1$  мг/мл) объемом 35 мкл. Суспензию наносили по каплям в центр серебряного электрода с обеих сторон резонатора для обеспечения стабильности колебаний в процессе измерений. Второй резонатор (резонатор сравнения) использовали в качестве эталона, относительно которого фиксировали изменения колебаний рабочего резонатора в процессе сорбции. Рабочий и эталонный резонаторы были вмонтированы в герметичную ячейку для измерения сорбции. На первом этапе, ячейку продували потоком азота для достижения минимальной влажности (8%), а также для десорбции остаточного метанола в тонкой пленке оксида графена. Затем, поднимая влажность от 8 до 100% с шагом 1-5 % измеряли частоты колебаний обоих кварцевых резонаторов. Для измерения сорбции азота, проводили откачку системы для полной десорбции паров воды. Затем, повышая давление от 0,2 до 1,9 бар, фиксировали изменения частот колебаний резонаторов.

Сорбционную емкость композиционных мембран на основе полимера с внутренней микропористостью PIM-1 измеряли по отношению к парам воды, н-бутану и метану. Для измерений готовили композиционную мембрану PIM-1/ААО-40 с толщиной суппорта 50 мкм, содержащую геометрически ограниченный полимер в каналах суппорта. Внешний слой полимера селективно удаляли с помощью безворсовой салфетки, смоченной в хлороформе. Контроль изменения массы образца композиционной мембраны в процессе внедрения полимера, а также селективного удаления внешнего полимерного слоя, осуществляли путем взвешивания на аналитических весах (таблица 3.5.). Полученную композиционную мембрану, содержащую только геометрически ограниченный полимер в каналах оксидной матрицы, перетирали в ступке до мелкодисперсного состояния и наносили с обеих сторон кварцевых микровесов.

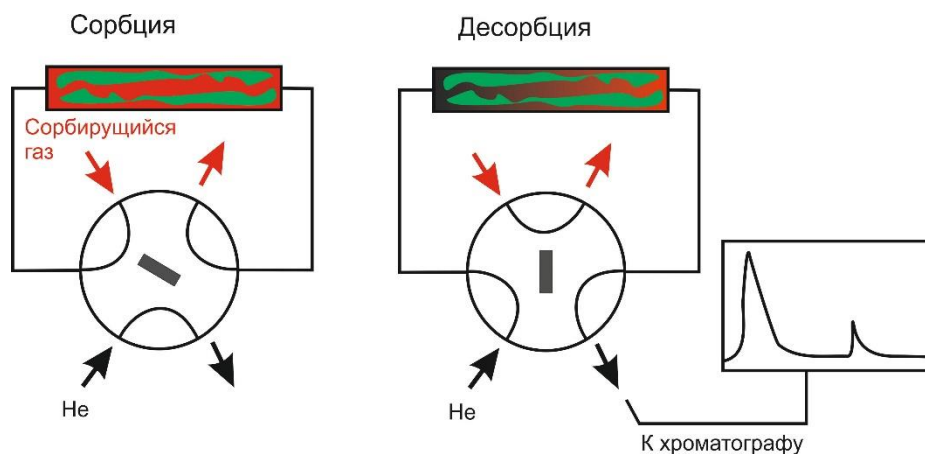
*Таблица 3.5. Изменение массы образца композиционной мембраны PIM-1/ААО-40 и процентное содержание полимера, геометрически ограниченного в каналах анодного оксида*

образец	Масса образца, г	Содержание полимера в образце, %
ААО-40	0,04274	
PIM-1/ААО-40 (двухслойный)	0,4414	3,17
PIM-1/ААО-40 (только полимер в порах оксида)	0,4300	0,6

Для разграничения вклада сорбции в полимере и на поверхности стенок пор анодного оксида алюминия в общую сорбционную емкость композиционных мембран, была также отдельно измерена емкость полимера PIM-1 и образца анодного оксида алюминия. Для измерения сорбционной емкости полимера PIM-1, на кварцевые резонаторы по каплям наносили раствор полимера в хлороформе ( $c=0,03$  масс%), в результате получая ровные полимерные покрытия с обеих сторон резонаторов. Для измерения сорбционной

емкости мембраны анодного оксида, образец пленки ААО-40 измельчали в ступке до мелкодисперсного состояния и наносили на кварцевые резонаторы. Измерения сорбции паров воды на полученных образцах проводили аналогично схеме, указанной для оксида графена (см. выше). В случае измерения сорбции н-бутана, давление в системе поднимали до давления конденсации н-бутана (2,5 бар) с шагом 0,2 бар. Измерения сорбции метана проводили до давления 3 бар с шагом 0,2 бар.

Сорбционную емкость объемных пленок РІМ-1 по индивидуальным компонентам  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и бинарным смесям  $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$  исследовали газохроматографическим методом. Пленку полимера толщиной 30 мкм и диаметром 5 см разрезали на тонкие ленты и помещали в капилляр диаметром 5 мм. Капилляр с полимером закрепляли в ячейке для измерения сорбции и насыщали исследуемым газом. Далее, проводили десорбцию газа гелием и фиксировали количество десорбированного компонента хроматографически (рис. 3.3).



**Рис. 3.3.** Схема измерения сорбционной емкости полимера хроматографическим методом

## **4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Исследования процессов транспорта паров и постоянных газов в пространственно-ограниченных системах в рамках работы были проведены с использованием композиционных мембран с селективными покрытиями на основе оксида графена и микропористых полимеров, описанных в последующих подразделах.

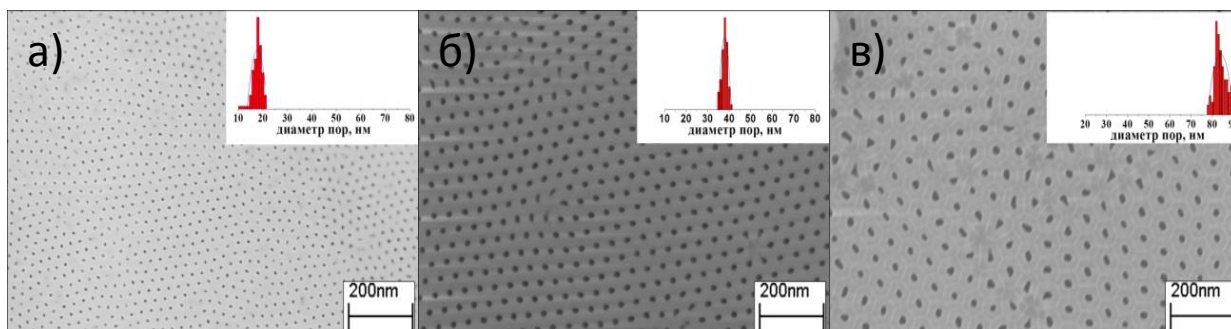
В качестве суппортов для формирования композиционных мембран в работе использованы пористые мембраны анодного оксида алюминия, что позволило реализовать точный контроль диаметра наноразмерных каналов для транспорта газов. Характеристики микроструктуры пористых суппортов и их газотранспортные свойства приведены в подразделе 4.1 диссертационной работы.

Второй подраздел включает анализ методов формирования, параметров микроструктуры и газотранспортных характеристик композиционных мембран на основе оксида графена различной природы, третий – анализ влияния факторов пространственного ограничения на газотранспортные характеристики композитов на основе микропористых полимеров, внедренных в наноразмерные каналы жестких оксидных матриц. В двух последних подразделах особое внимание уделяется взаимосвязи микроструктуры и проницаемости композиционных мембран по индивидуальным компонентам, а также в условиях разделения газовых смесей, с целью выявления особенностей массопереноса паров и постоянных газов в пространственно-ограниченных системах

### **4.1. Микроструктура и газотранспортные характеристики мембран анодного оксида алюминия**

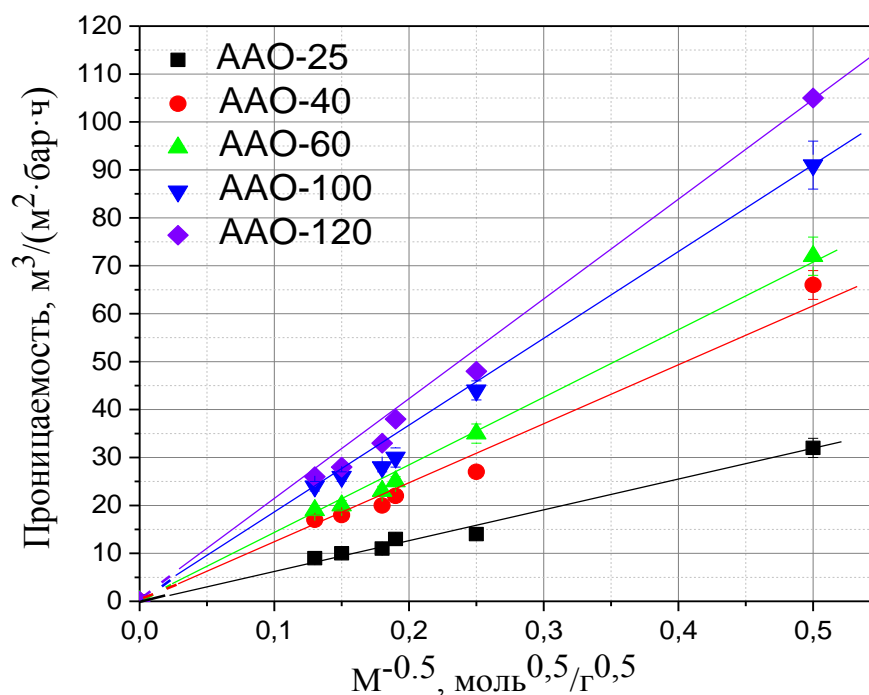
Пористые мембраны анодного оксида алюминия с различным диаметром наноканалов были получены методом анодного окисления алюминия в растворяющих электролитах (см. раздел 3.1). Микрофотографии полученных мембран представлены на рис. 4.1. Следует отметить, что полученные оксидные мембраны характеризуются высокой степенью упорядоченности цилиндрических каналов, достаточной пористостью и расстоянием между центрами пор, что важно для формирования композиционных мембран с высокой производительностью [16] (табл. 4.1).





**Рис. 4.1.** Микрофотографии верхнего интерфейса пористых пленок анодного оксида алюминия, полученных при напряжении: а) 25В; б) 40В; в) 120В.

Высокая газопроницаемость мембран анодного оксида алюминия подтверждается в эксперименте (рис. 4.2. таблица 4.2.). Транспорт газов в мембранах анодного оксида хорошо описывается режимом кнудсеновской диффузии: проницаемость мембраны обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы газа (рис. 4.2). Этот результат согласуется с хорошо известными работами по газопроницаемости пористых мембран анодного оксида алюминия [16; 112]. Некоторое отклонение от линейности для легких газов (в особенности для мембран с большим диаметром пор) объясняется наличием вклада вязкого потока [106].



**Рис. 4.2.** Зависимость проницаемости мембран анодного оксида алюминия от обратного корня из молекулярной массы газа

Таким образом, мембраны наиболее проницаемы для легких компонентов, таких как метан и азот. Как результат кнудсеновской диффузии, селективность мембран анодного оксида алюминия при стандартных условиях низкая.

Таблица 4. 1. Параметры микроструктуры мембран анодного оксида алюминия

Образец	ААО-25	ААО-40	ААО-60	ААО-100	ААО-120
Диаметр пор, нм	21±4	35±4	49±4	67±10	82±10
Среднее расстояние между центрами пор, нм	55	104	145	216	265
Пористость, %	13.2	10.3	10.4	8.7	8.7

Таблица 4.2. Газопроницаемость мембран анодного оксида алюминия

Газ	Проницаемость, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·бар·ч)						
	ААО-10-40	ААО-25	ААО-40	ААО-60	ААО-100	ААО-120	ААО-120-40-10
He	-	32±1	66±3	75±3	91±3	105±4	-
CH <sub>4</sub>	-	14±1	27±3	32±4	44±3	48±5	-
N <sub>2</sub>	8±1	13±1	22±3	25±2	30±2	38±2	17±3
O <sub>2</sub>	-	11±1	20±2	23±2	28±3	33±3	
CO <sub>2</sub>	-	10±1	18±1	20±1	26±1	28±2	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	9±1	17±2	19±1	24±1	26±1	

#### 4.2. Композиционные мембраны на основе оксида графена

Для изучения особенностей транспорта газов и паров в пространственно ограниченных системах, на первом этапе работы в качестве модельного объекта были использованы мембраны на основе оксида графена, каналы транспорта в которых представлены системой нанощелей. В таких мембранах перенос конденсируемых компонентов может осуществляться по механизму капиллярной конденсации, обеспечивающему многократный рост газопроницаемости и селективности, а расстояние между слоями оксида графена может варьироваться при изменении парциального давления паров воды в окружающей среде [34]. В связи с этим, особый интерес представляет изучение процессов массопереноса в зависимости от межплоскостного расстояния в оксиде графена, варьируемого в частности, с помощью внешних условий. В настоящий момент в литературе представлены лишь отрывочные сведения по газовому транспорту через мембраны оксида графена, а вопрос о механизме газоразделения остается открытым, ввиду отсутствия информации о взаимосвязи между микроструктурой оксида графена и его газотранспортными характеристиками [12]. Следует отметить, что оксид графена легко формирует тонкослойные покрытия и дешев в производстве, что открывает широкие перспективы для его промышленного применения в мембранной технологии [12–14].

В рамках работы, мембраны на основе тонких селективных слоев оксида графена были получены путем нанесения из водно-метанольных суспензий на вращающуюся мембрану-суппорт анодного оксида алюминия с различным диаметром пор. Также был протестирован метод получения селективных покрытий путем фильтрации суспензии

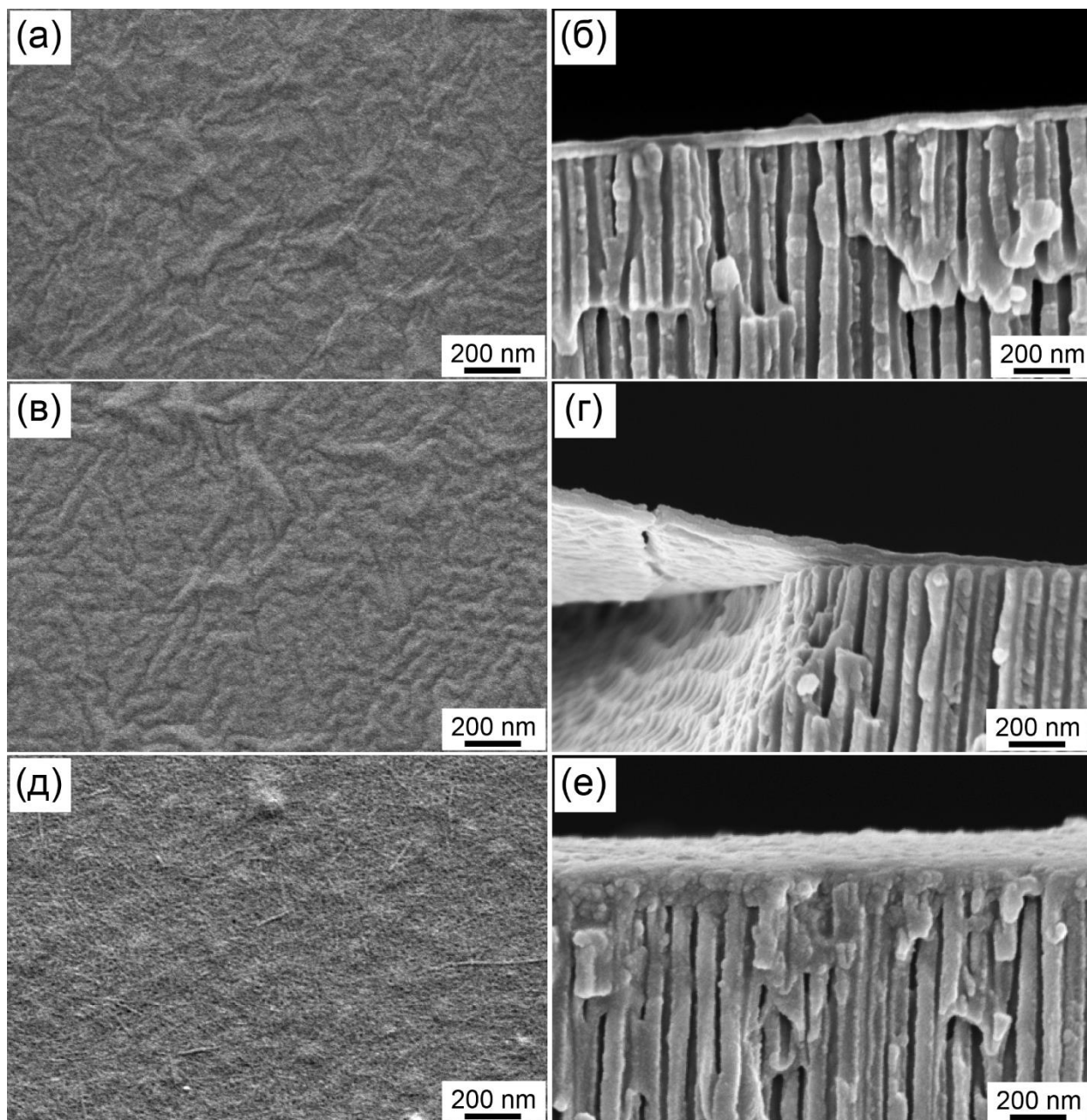
оксида графена через суппорт анодного оксида (см. раздел 3.2). Было исследовано влияние предыстории получения оксида графена, морфологии и размера частиц на газотранспортные характеристики композиционных мембран, а также особенности массопереноса газов и паров в зависимости от внешних условий.

#### **4.2.2. Микроструктура мембран на основе оксида графена**

На первом этапе работы, была проведена оптимизация методики формирования мембран на основе оксида графена. При этом, основным критерием для выбора метода формирования мембран являлась возможность получения тонких бездефектных покрытий, проявляющих барьерные свойства по отношению к постоянным газам ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ) и высокую проницаемость по отношению к парам воды. На основании проведенного анализа литературы, для сравнения было выбрано два основных метода формирования покрытий: метод нанесения суспензии на вращающийся суппорт и метод фильтрации суспензии под давлением (см. разд. 3.2). Было показано, что как производительность, так и селективность покрытий оксида графена, существенно выше для мембран, полученных первым методом. Однако, с целью сохранения логики работы, результаты исследований микроструктуры и газотранспортных характеристик мембран, полученных различными методами представлены в разделе 4.2.7. В настоящем разделе рассмотрены мембраны, полученные нанесением суспензий на вращающийся суппорт.

Микроструктуру селективных слоев оксида графена на поверхности анодного оксида алюминия исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Ввиду необходимости разрушающего воздействия на образцы для получения изображения сколов селективных слоев методом РЭМ, а также возможного повреждения селективного слоя в ходе исследований методами РФЭС и спектроскопии КР, данные исследования проводили после изучения газопроницаемости мембран.

Микрофотографии поверхности образцов, полученные методом растровой микроскопии, свидетельствуют о формировании сплошных селективных покрытий оксида графена, вне зависимости от размера наноллистов в исходных суспензиях (рис. 4.3). Мембраны TEGO/AAO-40 и MFGO/AAO-40 характеризуются более ровной гофрированной поверхностью, что косвенно подтверждает расположение слоев оксида графена параллельно плоскости мембраны анодного оксида алюминия. Важно подчеркнуть, что селективный слой мембраны MFGO/AAO-40 сильнее наследует микроструктуру поверхности анодного оксида алюминия, что, по-видимому, объясняется более высокой



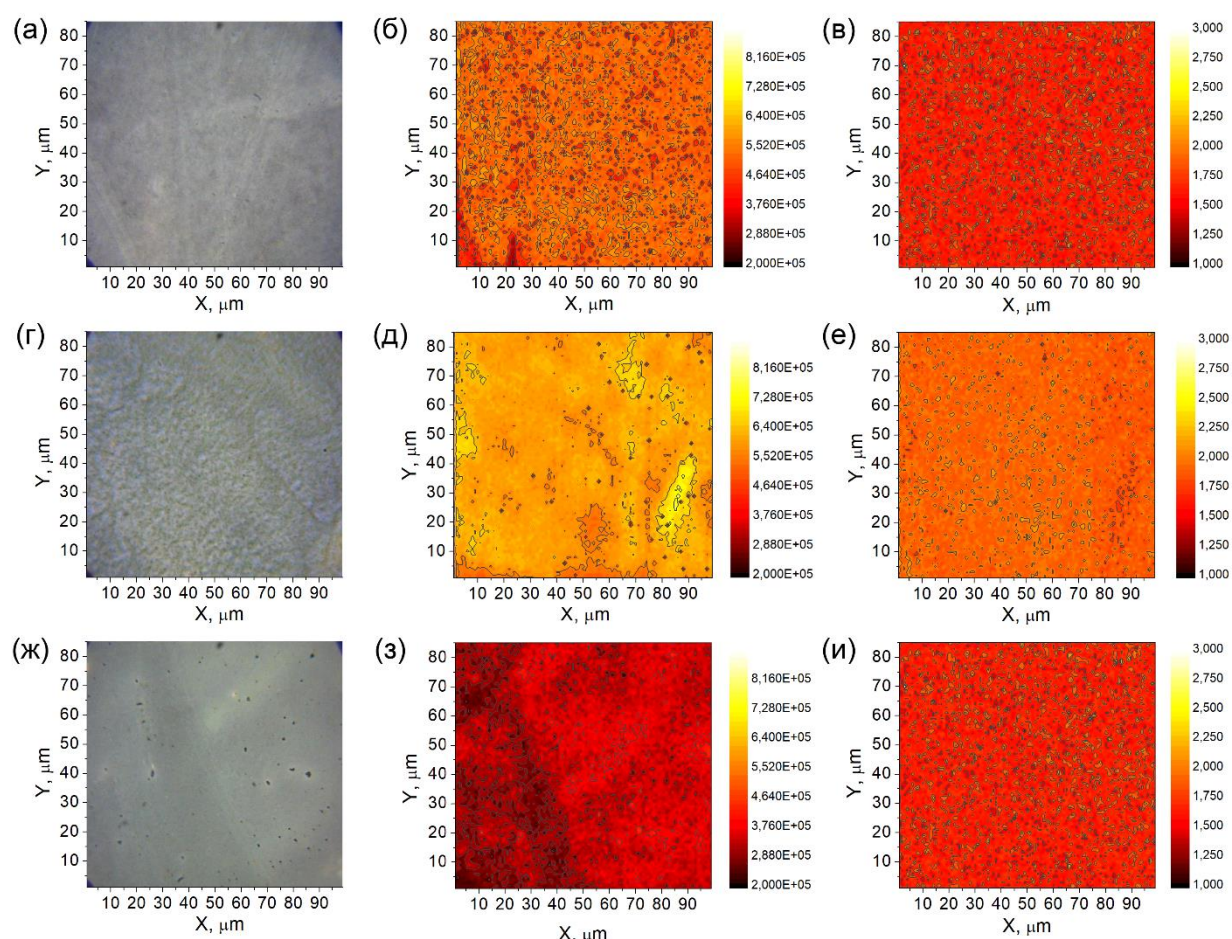
**Рис. 4.3.** Микрофотографии поверхности и скола селективных слоев оксида графена, нанесенных на мембраны ААО-40 из суспензий оксида графена с различным размером частиц: а), б) TEGO/ААО-40; в), г) MFGO/ААО-40; д), е) CNT-GO/ААО-40

гибкостью частиц MFGO по сравнению с более крупными частицами TEGO. В то же время, мембрана CNT-GO/ААО-40 на основе нанолент оксида графена характеризуется более пористой и шероховатой поверхностью, что связано с неупорядоченным переплетением нанолент, которое, тем не менее, ведет к формированию сплошного покрытия.

Согласно микрофотографиям сколов образцов, толщина селективных слоев оксида графена составляет 50-110 нм (рис. 4.3, а также Приложение II). Следует отметить, что толщина полученных покрытий существенно меньше среднего размера частиц оксида графена, что свидетельствует о преимущественном расположении нанолент и нанолент в плоскости сурпорта. Практически одинаковая толщина покрытий для всех образцов,

очевидно, объясняется спецификой метода их получения: при нанесении на вращающуюся подложку при малом перепаде давления эффективность фиксации наночастиц оксида графена на поверхности мембраны пропорциональна локальному потоку растворителя через мембрану. Таким образом, в случае, если каналы суппорта уже перекрыты оксидом графена, препятствующим протеканию жидкости через суппорт, фиксации наночастиц не происходит. Это ограничивает толщину формируемых покрытий. При этом, наблюдается обратная зависимость между толщиной селективного покрытия и размером частиц оксида графена. Данный тренд может быть вызван повышением доли беспорядочной упаковки слоев оксида графена с уменьшением их размера, что должно проявляться в увеличении пористости селективных слоев. Однако, в связи с локальностью метода РЭМ, точное определение толщины селективных слоев на всей площади мембраны-носителя затруднено. С целью определения однородности пленок по толщине и количественного сравнения толщины образцов, было проведено картирование селективных слоев методом КР спектроскопии.

Согласно полученным данным, для всех образцов наблюдается сплошное заполнение поверхности мембраны-носителя частицами оксида графена (рис. 4.4). На рис. 4.4, б, д, з представлено распределение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния, соответствующего G-моду оксида графена ( $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$ ) в селективных слоях образцов, полученных с использованием оксида графена с различной предысторией. Статистический анализ распределения интенсивности этого сигнала по поверхности образца показал дисперсию абсолютной интенсивности сигнала менее 15% с вариацией интенсивности ниже 35% для квантиля 5-95% (таблица 4.3). При этом, различие в интенсивности рассеяния от  $\text{sp}^2$ -углеродных атомов в центре мембраны и по ее периферии сохраняется в пределах 50%. Аналогичные статистические параметры однородности покрытий были получены для всех образцов серии. Достаточно узкое распределение интенсивности рассеяния и сходство абсолютных значений интенсивности рассеяния для мембран, полученных на основе оксида графена различной природы, свидетельствует о формировании однородных по толщине покрытий на поверхности мембраны-носителя вне зависимости от размера наночастиц оксида графена.



**Рис. 4.4.** Оптические фотографии (а, д, ж), карты КР для интенсивности сигнала G-моды (б, д, з) и отношения интенсивностей сигналов D-мода/G-мода (в, е, и) для мембран: (а, б, в) TEGO/AAO-40; (г, д, е) MFGO/AAO-40; (ж, з, и) CNT-GO/AAO-40.

*Таблица 4.3. Статистический анализ карт КР для селективных слоев оксида графена*

Образец	G-мода			Отношение D/G		
	I, cps·10 <sup>5</sup>	RSD, %	Интервал интенсивности для P <sub>90</sub> , cps·10 <sup>5</sup>	Среднее значение	RSD, %	Интервал для P <sub>90</sub>
TEGO/AAO-40	5,1	11,5	3,8..5,7	1,65	9,5	1,47-1,95
MFGO/AAO-40	5,9	6,1	5,4..6,5	1,96	6,4	1,80-2,19
CNT-GO/AAO-40	3,2	11,8	2,5..3,8	1,66	9,6	1,44-1,95

Следует отметить, что толщина селективных слоев, определенная методом РЭМ, не коррелирует с интенсивностью комбинационного рассеяния на образцах, что, вероятнее всего, определяется различной пористостью селективных слоев (таблица 4.4). Пористость является одним из ключевых факторов, определяющих проницаемость мембран. Однако, в данном случае, определить точное значение пористости прямыми методами не представляется возможным. Поэтому, в работе была проведена косвенная оценка пористости селективных слоев на основании их толщины, 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). Для независимого

подтверждения данных КР-спектроскопии, дополнительно были получены спектры поглощения образцов мембран в видимом диапазоне с использованием интегрирующей сферы. Определение величины оптического поглощения проводили на длине волны 500 нм (соответствует поглощению подложкой оксида алюминия менее 10% излучения). Количество оксида графена в образцах, рассчитанное по данным КР-спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения взаимно соответствует, что подтверждает применимость предложенного метода. Следует также отметить, что толщина селективных покрытий оксида графена коррелирует со значением коэффициента экстинкции оксида графена, полученного окислением терморасширенного графита ( $\epsilon=1,75$ ), опубликованном ранее [113].

Таблица 4.4. 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**	Рассчитанная пористость, %
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

Пористость пленок оксида графена была рассчитана на основании данных РЭМ, КР-спектроскопии и оптической спектроскопии поглощения, принимая пористость TEGO, равной 10% [114; 115]. Расчет показал практически одинаковые значения пористости селективных слоев в образцах TEGO/AAO-40 и MFGO/AAO-40, что связано с близкими размерами нанолентов оксида графена в этих образцах. В то же время, пористость образца CNT-GO/AAO-40 оказывается существенно выше, что является следствием неоднородной упаковки сильно анизотропных нанолент оксида графена, и подтверждается данными РЭМ (рис. 4.3). Дальнейший анализ микроструктуры мембран проводили на основании сравнения соотношения интенсивностей сигналов комбинационного рассеяния селективных слоев в области D- и G-мод (рис. 4.4 в,е,и). Максимальное отношение сигналов D- и G-мод наблюдалось для образца на основе MFGO, в то время как для образцов TEGO/AAO-40 и CNT-GO/AAO-40 интенсивность D-моды оказалось намного ниже. Данное явление может объясняться как степенью окисления частиц оксида графена, так и характером упаковки слоев на пористой поверхности суппорта. Следует отметить, что относительное стандартное отклонение для интенсивности G-моды минимально, а соотношения интенсивностей D-моды/G-моды максимально для образца MFGO/AAO-40, что свидетельствует о его более высокой однородности (таблица 4.3).

### 4.2.3. Степень окисления оксида графена в селективных покрытиях

Определение природы функциональных групп в селективных слоях проводили методом РФЭС. В связи с недостаточным спектральным разрешением, анализ проводили без разделения вкладов  $sp^2$ -C и  $sp^3$ -C компонент [116]. Кроме того, компонента O-C=O была исключена из рассмотрения ввиду ее низкой интенсивности. Для образцов MFGO и TEGO общее соотношение C:O практически одинаково, в то время как для образца CNT-GO соотношение C:O оказывается сравнительно ниже, что свидетельствует о более низком уровне окисления образца.

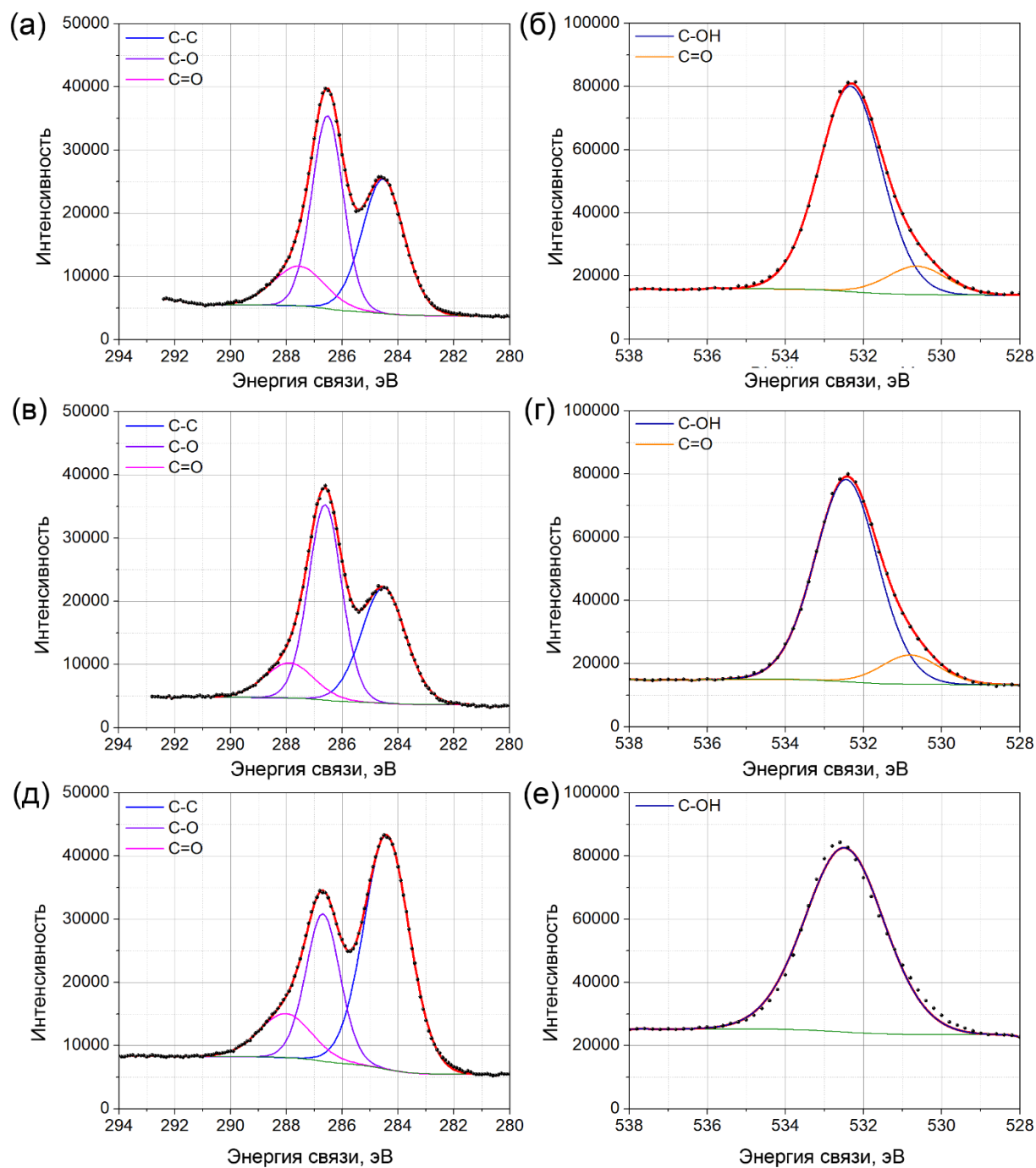
Таблица 4.5. Данные РФЭС для селективных покрытий на основе оксида графена различной природы

Образец	Область спектра	Связь	Исходный оксид графена			Оксид графена после травления		
			позиция	содержание, %	Отношение C:O	позиция	содержание, %	Отношение C:O
CNT-GO/AAO-40	C1s	C-C	284,5	56,4	2,2:1	284,5	77	8,5:1
		C-O	286,7	37,9		285,8	23	
		C=O	288,0	5,7		-	-	
	O1s	C=O	531,2	17,1		531,5	55,0	
		C-OH	532,7	82,9		533,0	45,0	
MFGO/AAO-40	C1s	C-C	284,6	38,7	1,7:1	284,5	62,8	8,2:1
		C-O	286,7	52,5		286,1	37,2	
		C=O	288,2	8,8		-	-	
	O1s	C=O	531	12,6		531,4	36,9	
		C-OH	532,5	87,4		532,9	63,1	
TEGO/AAO-40	C1s	C-C	284,5	40,2	1,7:1	284,6	60,3	10,4:1
		C-O	286,5	52,3		285,7	33,3	
		C=O	288,0	7,5		288,3	6,4	
	O1s	C=O	Y 530,7	11,5		531,5	41,2	
		C-OH	532,3	88,5		532,9	58,8	

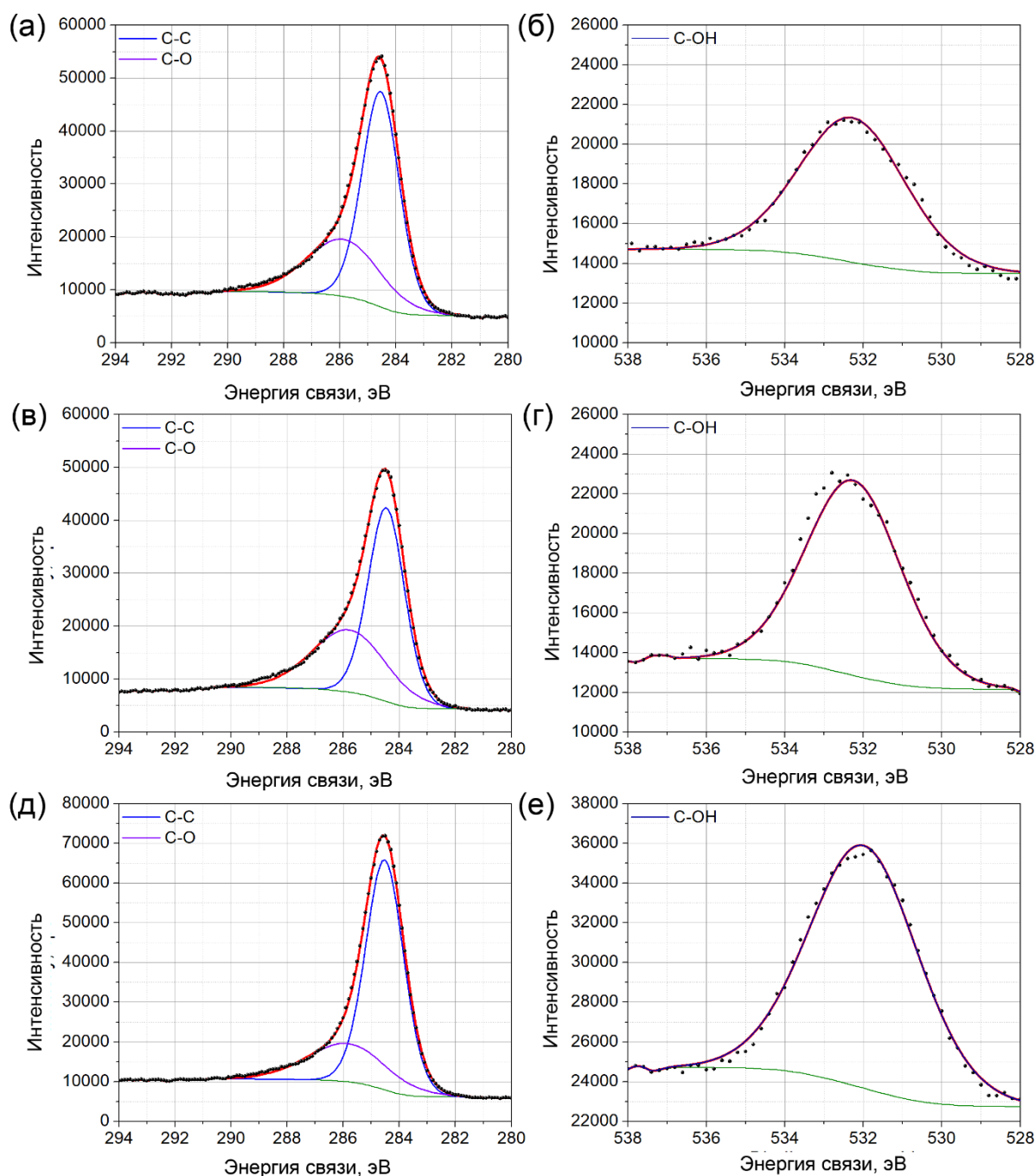
Для определения степени окисления внутренних слоев и стабильности связи углерод-кислород, было проведено травление образцов ионами аргона. Длительность травления соответствовала удалению 10 монослоев оксида графена с поверхности образцов. После травления был снова проведен РФЭС анализ образцов. После травления относительная интенсивность компонент C-O и C=O в спектре C1s и компоненты C-OH в спектре O1s снизилась для всех образцов. Таким образом, компонента COH доминирует в спектре O1s до травления и существенно уменьшается в спектре после травления. Данный факт, по-видимому, свидетельствует об удалении сорбированной воды с поверхности оксида графена, а также из межслоевого пространства. Максимальная интенсивность компоненты COH после травления наблюдается в спектре образца MFGO/AAO-40, что свидетельствует о более высокой степени окисления и содержания воды в межслоевом пространстве образца. Интенсивность компоненты C-OH в спектре образца TEGO/AAO-40



меньше по сравнению с образцом MFGO/AAO-40, что указывает на более низкий уровень окисления терморасширенного графита с большим размером наночастиц.



**Рис. 4.5** РФЭС-спектры C1s (а, в, д) и O1s (б, г, е) областей для исходных образцов TEGO/AAO-40 (а, б), MFGO/AAO-40 (в, г), и CNT-GO/AAO-40 (д, е)

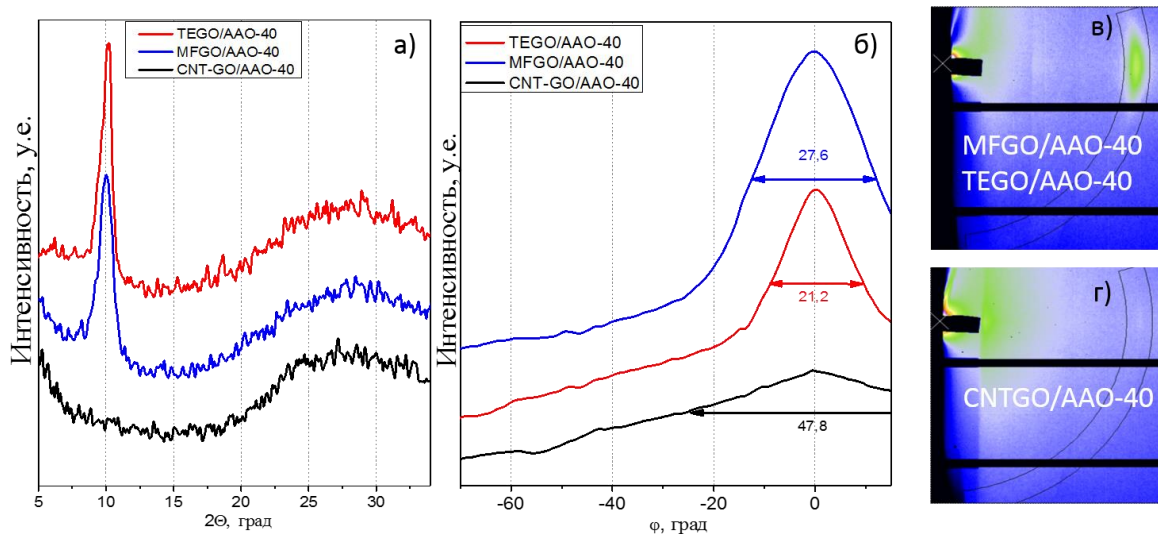


**Рис. 4.6** РФЭС-спектры C1s (а, в, д) и O1s (б, г, е) областей для образцов TEGO/AAO-40 (а, б), MFGO/AAO-40 (в, г), и CNT-GO/AAO-40 (д, е) после травления ионами аргона (аргоновой плазмой).

#### 4.2.4. Межслоевое расстояние в селективных слоях оксида графена

Для определения межслоевого расстояния в селективных слоях оксида графена, мембраны были изучены методом дифракции рентгеновского излучения и рентгеновской рефлектометрии на синхротронном источнике (линия ID10, ESRF, раздел 3.3.4.). Все измерения были проведены при контролируемой влажности. Дифракционные картины образцов при влажности 55% приведены на рисунке 4.7. Данные рентгеновской дифракции и рефлектометрии образцов MFGO/AAO-40 и TEGO/AAO-40 свидетельствуют о высокой

степени текстурирования селективных покрытий (рис 4.7 а, в). В то же время, для образца CNT-GO/AAO-40 текстура выражена слабо, наблюдается более хаотичное распределение нанолент в селективном покрытии (рис 4.7 а, г). Величина межслоевого расстояния, рассчитанная для образцов MFGO/AAO-40 и TEGO/AAO-40 (эксперимент в геометрии Брэгга-Брентано) практически одинакова: 0,88 и 0,87 нм, соответственно. Несколько большее значение межслоевого расстояния для образца MFGO/AAO-40, наиболее вероятно, объясняется более высокой степенью окисления данного образца, что хорошо коррелирует с данными РФЭС.



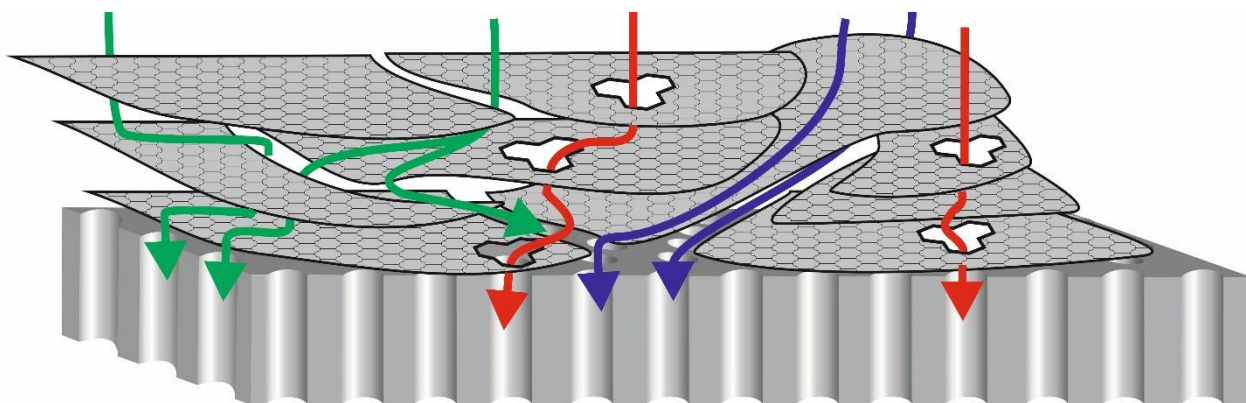
**Рис. 4.7** а) Дифракционные картины образцов TEGO/AAO-40, MFGO/AAO-40 и CNT-GO/AAO-40, полученные с помощью рентгеновской рефлектометрии; б) Распределение азимутальной интенсивности рассеяния рентгеновского излучения вне плоскости мембран; Дифракционные картины для образцов TEGO/AAO-40, MFGO/AAO-40 (в) и CNT-GO/AAO-40 (г). Положение прямого пучка на детекторе указано белым крестом. Выделенные области на 2D-картинах использованы для интегрирования с целью расчета профилей распределения азимутальной интенсивности.

Для образца CNT-GO/AAO-40 дифракционный максимум по данным рефлектометрии не наблюдается, но на 2D-дифракционной картине (при постоянном угле падающего луча) наблюдается широкий максимум при  $2\theta \approx 10^\circ$  (рис.4.7, б). Анализ распределения интенсивности рассеяния вне плоскости мембран указывает на существенное отличие текстуры пленок оксида графена различной предыстории. Несмотря на то, что для всех покрытий наблюдается ориентация слоев параллельно плоскости мембраны, с уменьшением размеров частиц оксида графена наблюдается уширение полной ширины на полувысоте дифракционных максимумов (рис. 4.7 б). Данный факт свидетельствует о том, что с уменьшением размера частиц оксида графена возрастает количество изогнутых слоев, расположенных под углом к плоскости суппорта. Наличие таких листов в оксиде графена, очевидно, соответствует дефектам упаковки нанослоев (см

разд. 4.2.5), существенно снижающих длину диффузионного пути молекул между слоями оксида графена.

#### 4.2.5. Газотранспортные характеристики мембран на основе оксида графена

В целом, массоперенос молекул газов и паров в пленках оксида графена может реализоваться через каналы между нанолитами оксида графена (зеленые стрелки на рис. 4.8), через дефекты упаковки нанолитов (фиолетовые стрелки на рис. 4.8) [117], а также через дефекты непосредственно в нанолитах оксида графена (красные стрелки на рис. 4.8). Очевидно, что уменьшение размера нанолитов оксида графена должно приводить к увеличению вкладов проницаемости через каналы между нанолитами ввиду снижения длины диффузионных путей, тогда как вклад массопереноса через дефекты упаковки нанолитов будет более подвержен влиянию микроструктуры селективных покрытий.



**Рис. 4.8.** Схема возможных диффузионных путей в селективных покрытиях оксида графена: зеленые стрелки – диффузия через каналы между нанолитами оксида графена; фиолетовые стрелки – диффузия через дефекты упаковки нанолитов; красные стрелки – диффузия через дефекты в нанолитах;

Для изучения процессов массопереноса через мембраны на основе оксида графена, исследование газопроницаемости композиционных мембран проводили 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 на мембране.

Таблица 4.6. Газотранспортные характеристики композиционных мембран

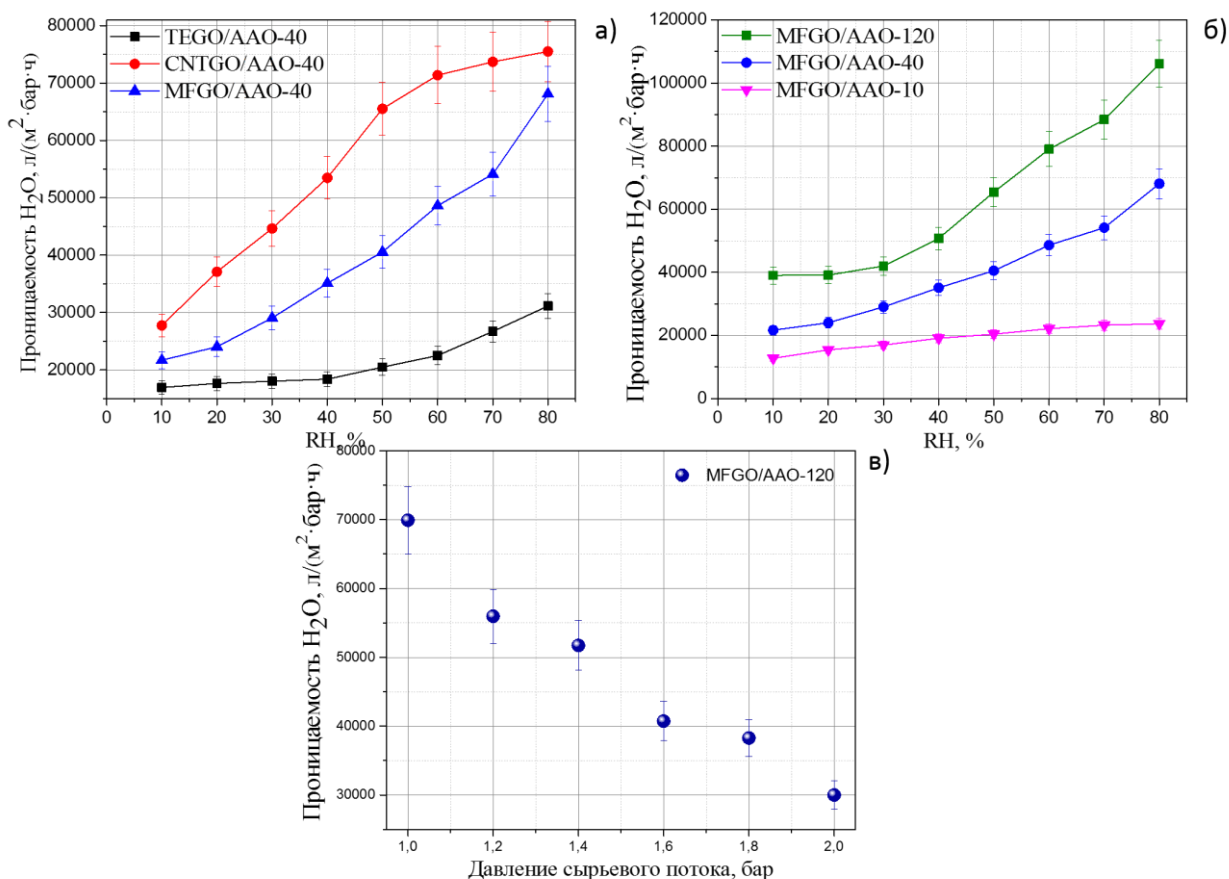
Образец	Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)								$\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2}$ (смесь H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> при 0,8 P <sub>0</sub> , 1 бар)
	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</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		
Дипольный момент	0	0	0	1,10	0	0	1,87		
Давление паров при 298 К, Па				2010	6423	170	3,13		
T <sub>кр</sub> , С	-84,1	-147	-118,4	100,4	31	152	374,2		
1/√M, моль <sup>0.5</sup> /кг <sup>0.5</sup>	7,90	5,98	5,59		4,77	4,15			
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

Проницаемость чистых газов, измеренная в первом режиме, убывает 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> (таблица 4.6). За исключением молекул воды, проницаемость газов, в целом, подчиняется закону кнудсеновской диффузии [38], при этом дополнительное влияние оказывает как газокинетический диаметр, так и полярность молекул пенетранта [49]. Наблюдается также пропорциональность между проницаемостью мембран и диаметром каналов анодного оксида. Использование мембран с различным диаметром пор позволяет выявить вклады различных каналов транспорта газов в общую проницаемость мембраны за счет ограничения размера областей стока газа (размера пор суппорта). Очевидно, что соотношение размеров нанолентов оксида графена и каналов оксида алюминия будет определять возможность полного или частичного перекрытия устья поры нанолентом. Поскольку для мембран на основе MFGO и TEGO латеральный размер наночастиц оксида графена существенно превышает диаметр пор оксида алюминия, часть каналов мембраны-суппорта оказывается полностью заблокирована слоями оксида графена. В то же время, ширина нанолента CNT-GO существенно меньше диаметра каналов оксида алюминия, в результате чего возможно лишь частичное перекрытие каналов мембраны-носителя. В целом, чем больше размер каналов суппорта и меньше размер нанолентов оксида графена, тем выше вероятность пересечения устья поры краями нанолентов. Очевидно, что при полном перекрытии каналов суппорта нанолентами, транспорт газов возможен только через дефекты в нанолентах, тогда как в случае частичного перекрытия устья поры предпочтительной становится диффузия через

каналы между нанолитами оксида графена и дефекты упаковки нанолитов. В последнем случае, наблюдается существенный рост диффузии постоянных газов, в результате чего проницаемость мембраны по отношению к легким компонентам увеличивается, что сопровождается снижением селективности мембраны.

Для определения влияния размера пор в суппортах на газопроницаемость селективных слоев оксида графена, были исследованы газотранспортные характеристики композиционных мембран с различным размером нанолитов оксида графена и диаметром пор суппорта от 10 до 80 нм. Проницаемость мембран для всех газов (за исключением воды) несущественно зависит от диаметра пор суппорта, увеличиваясь с ростом размера пор (таблица 4.6). Эта тенденция хорошо объясняется увеличением вклада транспорта газов через каналы между нанолитами оксида графена в общую проницаемость мембраны. Более того, проницаемость мембран CNT-GO/AAO-10 и CNT-GO/AAO-40 существенно превышает проницаемость мембран на основе MFGO и TEGO, что вызвано высокой пористостью селективных слоев в мембранах CNT-GO/AAO (таблица 4.4.). По-видимому, неплотная упаковка нанолитов оксида графена приводит к формированию дополнительных диффузионных каналов, что значительно увеличивает поток газа через мембрану. Проницаемость мембран по отношению к парам воды в режиме транспорта газовых смесей существенно зависит от диаметра каналов суппорта (таблица 4.6.). Мембраны с наибольшим диаметром каналов суппорта проявляют более высокую проницаемость вследствие меньшего сопротивления массопереносу. Более того, проницаемость по воде для композиционных мембран на основе суппорта с диаметром каналов 10 нм практически одинакова для нанолитов оксида графена различного размера. Данный эффект, по-видимому, связан с ограничением проницаемости, накладываемым кнудсеновским механизмом диффузии в наноканалах [16]. В то же время, данный факт свидетельствует об отсутствии ограничений массопереносу на селективных слоях или интерфейсе «селективный слой-оксид алюминия». Следует подчеркнуть, 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. Таким образом, этот факт свидетельствует о существенном вкладе транспорта молекул воды непосредственно через нанолиты оксида графена. Эффективность данного механизма транспорта, по-видимому, определяется достаточно малым энергетическим барьером диффузии молекул воды через дефекты в нанолитах оксида графена [118].

На рисунке 4.9. представлены зависимости проницаемости мембран на основе оксида графена различной предыстории по парам воды в зависимости от влажности сырьевого потока и общего перепада давления на мембране. Наблюдается существенное изменение проницаемости (вплоть до различий на порядок величины) как с изменением влажности сырьевого потока, так и с изменением перепада общего давления на мембране. Наиболее ярко указанный эффект выражен для мембран MFGO/AAO с наибольшим диаметром пор. На рисунке 4.9б показана эволюция проницаемости по воде для мембран на основе MFGO, нанесенного на суппорты с различным диаметром пор. С увеличением диаметра каналов суппорта, проницаемость мембран возрастает, что свидетельствует об ограничивающем эффекте суппорта на транспортные свойства мембран. Максимальная проницаемость, равная  $\sim 10^5$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), достигается для мембраны MFGO/AAO-120, что практически соответствует проницаемости оксида графена по отношению к жидкой воде (80 кг/(м<sup>2</sup> ·бар·ч)) [37]. Данный факт свидетельствует о транспорте молекул воды по механизму капиллярной конденсации в межслоевом пространстве и нанощелях оксида графена.



**Рис. 4.9.** а) Зависимость проницаемости мембран на основе оксида графена различной предыстории от влажности сырьевого потока; б) Зависимость проницаемости мембран на основе MFGO при различном диаметре пор мембраны-суппорта; в) Зависимость проницаемости композиционной мембраны MFGO/AAO-120 от давления сырьевого потока (влажность сырьевого потока 80%)

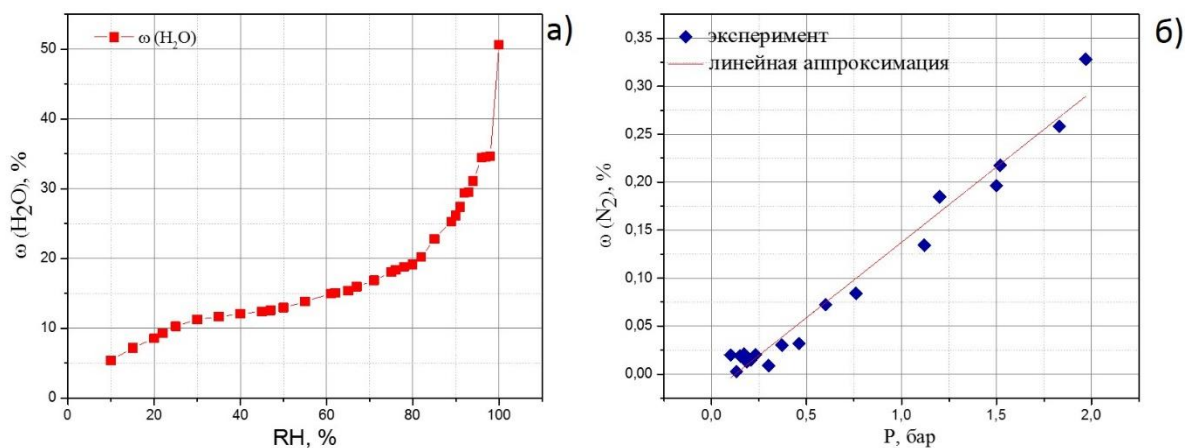
Полученные результаты сравнимы с литературными данными для объемной мембраны оксида графена толщиной 6 мкм с проницаемостью 81450 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) при селективности Н<sub>2</sub>О/Н<sub>2</sub> ~10<sup>4</sup> [13]. Однако, объемные мембраны склонны к механическим повреждениям и, как правило, не выдерживают перепадов давления. На фоне этого, композиционные мембраны механически устойчивы, кроме того, адгезия к мембране-суппорту оказывает дополнительный связующий эффект, предотвращая расслоение мембраны [34].

Следует отметить, что высоких значений проницаемости по воде удается достичь только в случае нулевого перепада абсолютного давления и малого перепада парциального давления паров воды на мембране. График на рисунке 4.9 в, иллюстрирует снижение проницаемости мембраны MFGO/AAO-120 в зависимости от давления сырьевого потока. При постоянном перепаде парциального давления паров воды. При повышении давления сырьевого потока до 0,2 МПа, мембрана теряет более 50% своей исходной проницаемости. По-видимому, увеличение перепада общего давления способствует деинтеркаляции 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 нанощели. Явление снижения проницаемости мембран оксида графена при ненулевом перепаде давления наблюдалось ранее в процессах нанофильтрации [119–122]. Так, проницаемость по воде для мембран оксида графена (толщина 400-500 нм) снижалась примерно в 10 раз под давлением сырьевого потока 6 бар в течение 10 часов вне зависимости от метода получения мембраны [122]. Для более детального исследования изменений проницаемости мембран оксида графена в зависимости от размера межслоевого расстояния, перепада парциального и общего давлений на мембране, в работе были проведены эксперименты по установлению сорбционной емкости оксида графена и определению межслоевого расстояния в селективных слоях в различных условиях.

Сорбционную емкость оксида графена, полученного окислением среднечешуйчатого графита (MFGO) по отношению к парам воды и азоту определяли методом пьезоэлектрического микровзвешивания. Полученная изотерма сорбции паров воды на оксиде графена характеризуется S-образной формой (рисунок 4.10). На изотерме можно выделить три основных участка: линейный начальный участок существенного набора массы до влажности 20%, далее промежуточный участок, от 20% до 80%, характеризующийся относительно малым приростом массы абсорбированной воды, и участок резкого возрастания сорбционной емкости при влажности более 80%. При этом,



максимальный рост количества абсорбированной воды приходится на диапазон влажности 80-100%, в котором прирост массы образца составляет более 30% от исходного значения. Очевидно, что, учитывая низкую пористость мембран, данный эффект не может объясняться в рамках модели многослойной адсорбции и капиллярной конденсации молекул воды в порах оксида графена, и связан, по-видимому, с расширением межслоевого пространства оксида графена, заполняемого конденсированной фазой. Это предположение хорошо согласуется с описанным в литературе увеличением межслоевого расстояния оксида графена при увеличении влажности [34]. Очевидно, что высокая сорбционная емкость оксида графена по парам воды существенно сказывается на транспортных характеристиках мембран. В отличие от паров воды, конденсируемых в межслоевом пространстве оксида графена, изотерма сорбции азота на оксиде графена иллюстрирует достаточно низкую сорбционную емкость (0,35 масс. % при  $P = 0,2$  МПа), а линейность изотермы свидетельствует о сорбции азота согласно уравнению Генри.



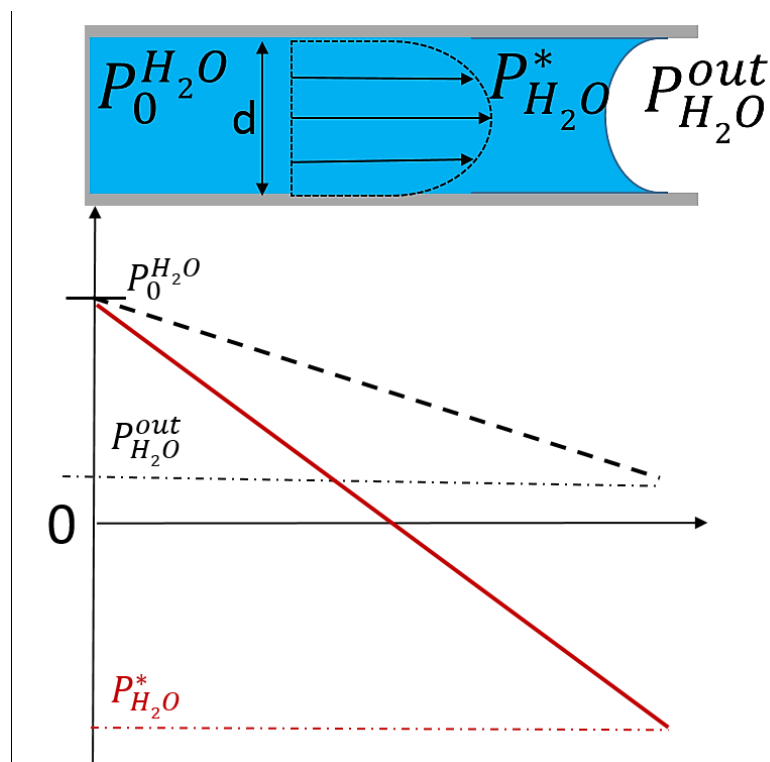
**Рис. 4.10.** Изотерма сорбции: а) паров воды; б) азота на тонкой пленке оксида графена, полученного окислением среднечешуйчатого графита (MFGO).

Высокие значения сорбционной емкости и монотонный рост проницаемости мембран оксида графена с увеличением парциального давления паров воды позволяют выдвинуть предположение о транспорте паров через мембрану в жидкой фазе. При этом, течение жидкости может быть описано в рамках моделей капиллярного транспорта или поверхностной диффузии (см. раздел 2.1). Для установления возможного механизма транспорта воды в мембранах оксида графена, был проведен теоретический расчет проницаемости мембраны, предполагая, что перепад давления в конденсате определяется равновесным Лапласовским давлением под менисками, а транспорт конденсированной фазы происходит в режиме вязкого течения. При этом, транспорт воды в оксиде графена описывали как течение вязкой жидкости в нанощели (рис. 4.11). Лапласовское давление под

менисками оценивали, исходя из равновесной кривизны мениска равной нулю для мениска со стороны сырьевого потока (давление паров воды соответствует  $P_0$ ) и равной половине межслоевого расстояния для влагонасыщенного оксида графена [34]. Необходимые данные, используемые для расчета, представлены в таблице 4.7. Согласно уравнению Лапласа, перепад давления в жидкой фазе можно рассчитать как:

$$\Delta P_{liquid} = \Delta P_{gas} + \frac{2\sigma}{R} \quad 4.1$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение воды, Н/м,  $R$  – радиус кривизны поверхности мениска, м.



**Рис. 4.11.** Схематичное изображение транспорта воды в межслоевом пространстве оксида графена

*Таблица 4.7. Параметры, использованные для расчета проницаемости мембран оксида графена по воде в рамках модели вязкого течения*

Параметр	значение
Поверхностное натяжение воды, Н/м	$72,86 \cdot 10^{-3}$ (при 22 °С)
динамическая вязкость воды, Па·с	$8,9 \cdot 10^{-4}$ Па·с
радиус кривизны поверхности мениска, м	$4,4 \cdot 10^{-10}$ м (для межслоевого 0,88 нм)
Размер одного нанолита оксида графена, м	$7,5 \cdot 10^{-7}$ м
ширина диффузионного канала, м	37,7 м
длина диффузионного пути, м	$1,3 \cdot 10^{-5}$ м
Толщина мембраны, нм	65
Число слоев оксида графена в мембране, шт.	70
Площадь мембраны	$2,8 \cdot 10^{-5}$ м <sup>2</sup>
межслоевое расстояние в оксиде графена при влажности 100%, м	$11,2 \cdot 10^{-10}$ м
межслоевое расстояние в сухом оксиде графена, м	$5,6 \cdot 10^{-10}$ м
Лапласовское давление, МПа	331

Следует отметить крайне высокие значения рассчитанного лапласовского давления в конденсированной фазе. Так, для межслоевого расстояния  $8,8 \cdot 10^{-10}$  м (межслоевое расстояние в селективном слое MFGO толщиной 30 нм при влажности 55%, см. разд. 4.2.4.), капиллярное давление в жидкой фазе составит 331 МПа (таблица 4.7). Несмотря на интуитивно переоцененные значения капиллярного давления, их порядок принципиально согласуется с экспериментально определенными значениями [119].

Принимая пуазейлевкое распределение скоростей в нанощели и учитывая конечную толщину графенового листа (0,56 нм), поток через межслоевое пространство можно рассчитать, используя модифицированное уравнение для вязкого течения в двумерном канале:

$$J = \frac{D(d-d_g)^3}{12\mu l} \Delta P = \frac{D(d-d_g)^3}{12\mu l} \frac{4\sigma}{d} \quad 4.1$$

где  $J$  – поток  $\text{м}^3/\text{с}$ ,  $D$  – 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.

Для оценки общей ширины диффузионного канала, использовали соотношение площади мембраны к ширине канала для единичного нанолита с учетом плотности упаковки нанолитов оксида графена на мембране:

$$D = \frac{S}{z^2} \cdot z \quad 4.2$$

где  $S$  – площадь мембраны,  $\text{м}^2$ ,  $z$  – размер нанолита оксида графена, м.

Длина диффузионного пути в приближении статистического распределения нанолитов в слое оксида графена, соответствует эффективному среднему перекрыванию нанолитов ( $0,25 \cdot z$ ) и составляет:

$$l = \frac{z \cdot N}{4} \quad 4.3$$

где  $N$  – количество нанолитов оксида графена по толщине мембраны.

Рассчитанное значение проницаемости селективного слоя MFGO по воде с учетом капиллярного давления составило  $35200 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$  (для мембраны толщиной 65 нм и площадью  $0,28 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ ), что практически соответствует экспериментально наблюдаемым значениям при влажности 55%. Таким образом, модель капиллярной конденсации и вязкого течения жидкости в нанощелях оксида графена с учетом лапласовского давления под мениском может быть использована для оценки проницаемости мембран оксида графена. При этом, увеличение проницаемости оксида графена с ростом влажности сырьевого потока может быть с успехом объяснено расширением межслоевого пространства оксида

графена с ростом влажности. Напротив, при перепаде общего давления, снижение проницаемости может быть обусловлено сжатием межслоевого пространства. Для подтверждения данных гипотез, было проведено три серии экспериментов по одновременному измерению проницаемости и межслоевого расстояния в оксиде графена с помощью дифракции синхротронного излучения на образце композиционной мембраны MFGO/AAO-120-40-10 (толщина пленки 55 нм, ~60 наночастиц оксида графена). Для удобства и наглядности представления данных, образцу был присвоен шифр MFGO/AAO с указанием влажности сырьевого потока, перепада парциального давления паров воды и перепада общего давления:

*1 серия:* вариация влажности сырьевого потока (шифры MFGO/AAO-20Pa, MFGO/AAO-800Pa, MFGO/AAO-2250Pa где число указывает парциальное давление паров воды в сырьевом и пермеатном потоке в Па);

*2 серия:* вариация градиента парциального давления паров воды на мембране при нулевом перепаде общего давления (шифры MFGO/AAO-2250Pa-550Pa, MFGO/AAO-2250Pa-200Pa, где числа указывают парциальное давление паров воды в сырьевом и пермеатном потоке соответственно);

*3 серия:* одновременное изменение градиента парциального давления паров воды и общего перепада 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). Все измерения проводили при  $T = 22$  °C. Время установления равновесного значения межслоевого расстояния при заданных значениях влажности составило не более 5 минут.

Согласно полученным данным, в первой серии экспериментов, при росте влажности от 1 до 100% межслоевое расстояние увеличивается в 1,5 раза (таблица 4.8, рис 4.12). Наблюдается четкая зависимость между влажностью сырьевого потока и межслоевым расстоянием. Так, при влажности 1%, межслоевое расстояние составляет 0,73 нм, что соответствует интеркаляции одного монослоя воды [53], а при влажности 100% величина межслоевого пространства достигает 0,112 нм, что соответствует интеркаляции трех монослоев воды между наночастицами оксида графена [53]. Полученные значения хорошо коррелируют с ранее опубликованными данными [34]. Существенное уширение пика для образца при влажности 1% свидетельствует о довольно широком распределении межслоевых расстояний в селективном слое. С ростом влажности наблюдается уменьшение полной ширины на полувысоте от 3,2 до 0,8 ангстрем, на основании чего можно заключить,

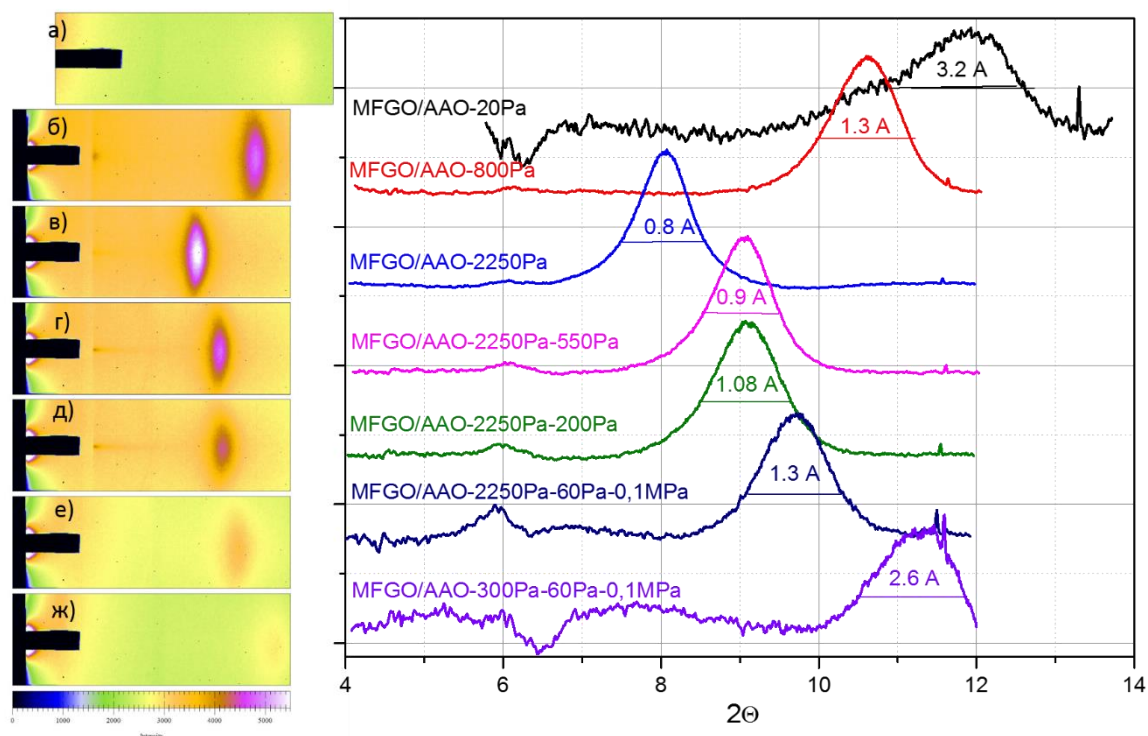
что в процессе сорбции воды размер межслоевого расстояния по всему объему образца выравнивается.

Таблица 4.8. Влияние влажности, парциального давления паров воды и общего перепада давления на проницаемость 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 <sub>эксп</sub> , л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)	P <sub>расч</sub> , л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)
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
образец MFGO-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	-

Во второй серии экспериментов варьировали перепад парциального давления паров воды со стороны сырьевого потока и со стороны пермеата. Согласно полученным дифрактограммам (рис. 4.12, образцы MFGO/AAO-2250Pa-550Pa, MFGO/AAO-2250Pa-200Pa), в условиях наличия перепада парциального давления паров воды межслоевое расстояние в оксиде графена существенно уменьшается (до ~10 Å), относительно равновесного значения межслоевого расстояния для влажности сырьевого потока 100% (~11,2 Å), однако, оказывается существенно выше равновесного значения межслоевого расстояния для влажности пермеата (~7,5 Å). Согласно изотерме адсорбции, данное промежуточное положение межслоевого расстояния может соответствовать равновесному значению влажности ~90%. Это свидетельствует о более вероятном ограничении транспорта паров на мембране со стороны пермеата. При дальнейшем увеличении перепада парциального давления паров воды (при сохранении влажности сырьевого потока равного 100%) межслоевое расстояние еще незначительно уменьшается (на 0,13 Å). Однако, при этом происходит существенное снижение проницаемости мембраны (приблизительно в 2 раза). Данные наблюдения позволяют сделать вывод об ограничении транспорта внешними слоями оксида графена со стороны пермеата. При этом, экспериментальные значения проницаемости удовлетворительно согласуются со значениями, рассчитанными в рамках модели капиллярной конденсации и вязкостного потока (таблица 4.8.) Таким образом, градиент парциального давления является одним из ключевых факторов, управляющих проницаемостью паров воды через мембраны оксида графена, причем, чем выше

абсолютные значения парциального давления в условиях эксплуатации мембран, тем выше оказывается ее проницаемость.



**Рис. 4.12.** Дифрактограммы синхротронного излучения для композиционной мембраны MFGO/AAO в зависимости от влажности сырьевого потока (MFGO/AAO-20Pa, MFGO/AAO-800Pa, MFGO/AAO-2250Pa), разности парциальных давлений паров воды (MFGO/AAO-2250Pa-550Pa, MFGO/AAO-2250Pa-200Pa) и общего перепада давления в 0,1 МПа (MFGO/AAO-2250Pa-60Pa-0,1MPa, MFGO/AAO-300Pa-60Pa-0,1MPa).

В третьей серии экспериментов, создавали перепад общего давления в 1 бар (0,1 МПа) на мембране путем откачивания подмембранного пространства до остаточного давления 0,1-0,2 бар. На дифрактограммах данной серии образцов (рис. 4.12, образцы MFGO/AAO-2250Pa-60Pa-0,1MPa, MFGO/AAO-300Pa-60Pa-0,1MPa) наблюдается сдвиг дифракционного пика в область больших углов, что свидетельствует о сжатии межслоевого расстояния. Так, при градиенте парциального давления 2190 и перепаде общего давления 1 бар, проницаемость образца снижается до 14600 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), при снижении межслоевого расстояния до 9,1 Å. Теоретически рассчитанное значение проницаемости мембраны для данных условий хорошо согласуется с экспериментом (таблица 4.8). Снижение парциального давления паров воды в сырьевом потоке при наличии перепада общего давления ведет к дальнейшему снижению проницаемости мембраны, и соответствующему уменьшению межслоевого расстояния до значений, близких к равновесному значению при данной влажности. Таким образом, можно заключить, что наличие перепада общего давления (соответствующее одноосному нагружению мембран) действительно приводит к

уменьшению межслоевого расстояния в мембранах оксида графена вследствие деформации вызванной реакцией опоры мембраны-суппорта.

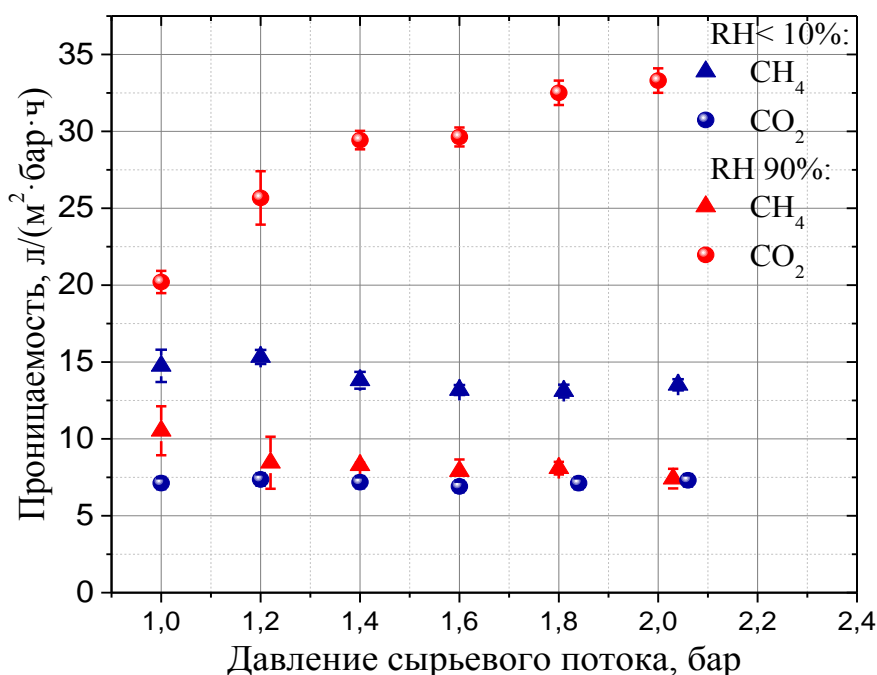
На основании представленных данных можно сделать вывод, что транспорт воды в селективных покрытиях на основе оксида графена реализуется по механизму капиллярной конденсации за счет динамического расширения межслоевых каналов. Проницаемость мембран оксида графена определяется значениями парциального давления паров воды со стороны сырьевого потока и со стороны пермеата, а также общим перепадом давления на мембране. Следует отметить, что полученные результаты противоречат “стандартному” поведению мембранных материалов в рамках закона Фика, согласно которому с ростом перепада общего давления проницаемость мембраны растет. Эти результаты также свидетельствуют о необходимости технологической реализации процессов осушения газов на мембранах оксида графена при максимально допустимых парциальных давлениях воды и минимальном перепаде общего давления с целью увеличения межслоевого расстояния в оксиде графена и достижения максимальной проницаемости мембран.

#### **4.2.6. Влияние влажности на транспорт газов в мембранах оксида графена**

Для тестирования возможности использования композиционных мембран на основе оксида графена для осушения газов в промышленных условиях, был изучен транспорт газов  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  через мембрану MFGO/AAO-120 при двух значениях влажности ( $\text{RH}_1 < 10\%$  и  $\text{RH}_2 = 90\%$ ) в зависимости от давления сырьевого потока с использованием газовой хроматографии.

Согласно полученным результатам, в сухом сырьевом потоке проницаемость мембраны как по  $\text{CH}_4$ , так и по  $\text{CO}_2$  практически не меняется с ростом давления, что подтверждает транспорт газов по механизму диффузии Кнудсена (рис. 4.13). Незначительное снижение проницаемости с ростом давления может быть связано со сжатием межслоевого пространства оксида графена. Иная картина наблюдается при влажности сырьевого потока 90%. В случае транспорта  $\text{CH}_4$ , наблюдается снижение проницаемости. Так, например, при давлении 1 бар проницаемость понижается на 29% по сравнению с сухим газом, что может объясняться блокированием диффузионных каналов конденсированной фазой воды и малой растворимостью метана в воде. При повышении давления до 2 бар наблюдается снижение проницаемости по метану с 10 до 7,5 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч). С другой стороны, при давлении 1 бар проницаемость по  $\text{CO}_2$  возрастает в 2,8 раз по сравнению с сухим газом, и при давлении 2 бар достигает значения 33 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), что, по-видимому, связано с повышением растворимости  $\text{CO}_2$  в конденсированной фазе воды. В

результате, идеальная селективность  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  при влажности сырьевого потока 90% и давлении 2 бар составляет 4,5.



**Рис. 4. 13.** Зависимость проницаемости мембраны MFGO/AAO-120 по отношению к  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  от давления сырьевого потока. Пермеатная сторона мембраны обдувалась гелием при давлении 1 бар.

Достаточно высокая проницаемость оксида графена по отношению к  $\text{CO}_2$  при повышенной влажности может быть использована для одновременного осушения газовых смесей и их очистки от кислых газов.

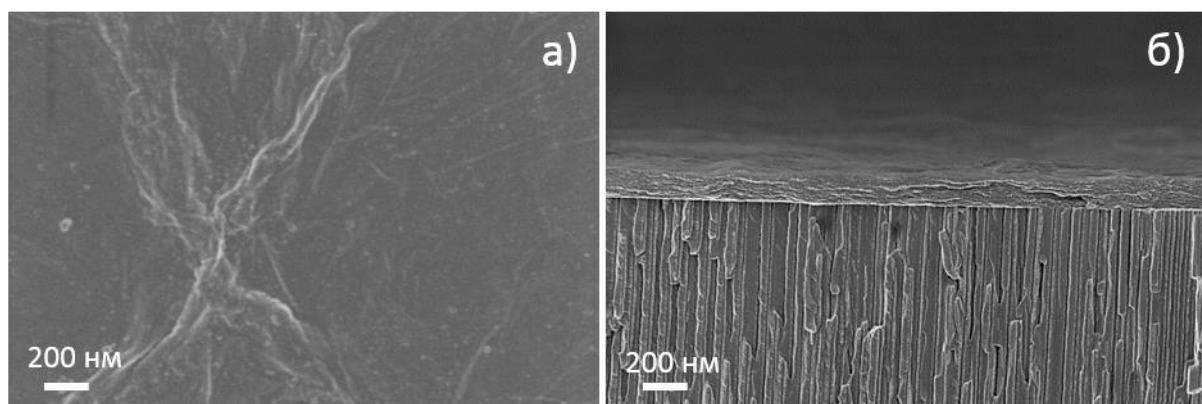
#### 4.2.7. Особенности микроструктуры и газотранспортных характеристик композиционных мембран на основе оксида графена, полученных различными методами

Как было указано выше, метод формирования мембран может существенным образом сказываться на микроструктуре селективных слоев оксида графена. В связи с этим, в работе было проведено сравнение микроструктуры и газотранспортных характеристик мембран, полученных нанесением суспензии на вращающийся суппорт (образец MFGO/AAO-40) и методом фильтрации суспензии под давлением (образец MFGO/AAO-40-p) (см. разд. 3.2).

В отличие от тонких селективных слоев оксида графена, сформированных нанесением на вращающийся суппорт и имеющих микроструктуру, представленную равномерно распределенными нанолитами оксида графена, наследующими рельеф поверхности пористого суппорта (см рис. 4.3), мембраны оксида графена, полученные



методом фильтрации суспензии под давлением, иллюстрируют формирование довольно толстых и жестких покрытий (рис. 4.14). Средняя толщина слоя оксида графена для образца MFGO/AAO-40-р составляет 230 нм, что практически в 4 раза превышает толщину пленки оксида графена в образце MFGO/AAO-40 (рис 4.3, в,г, раздел 4.2.1.).



**Рис. 4.14.** Микроструктура композиционной мембраны MFGO/AAO-40-р (метод фильтрации под давлением): а) поверхность; б) скол мембраны

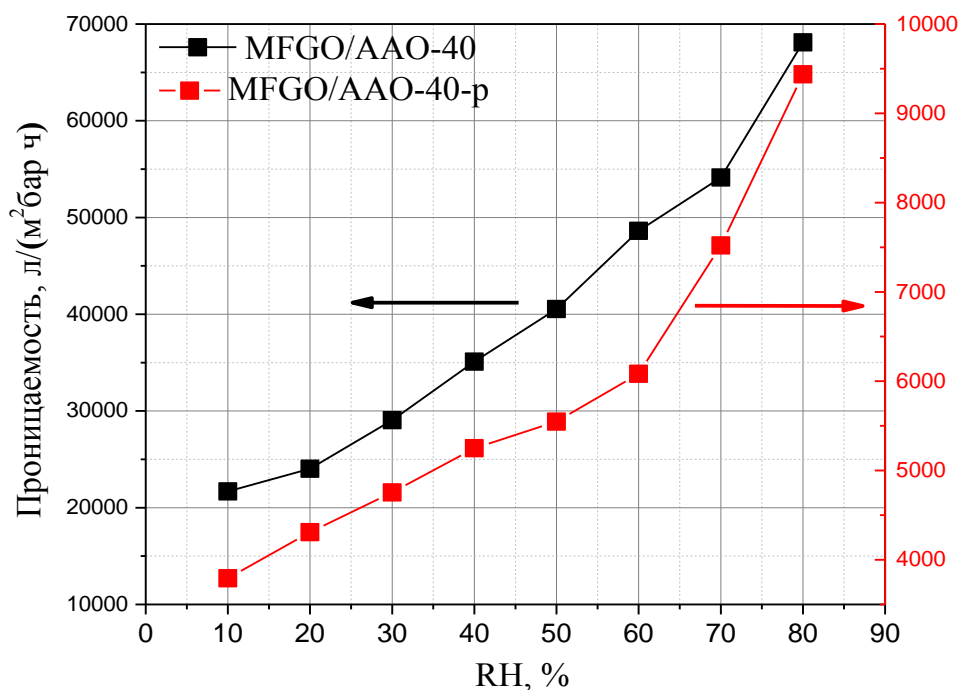
Согласно измерениям газопроницаемости, мембрана MFGO/AAO-40-р проявляет в 2-3 раза более высокую проницаемость по постоянным газам (таблица 4.9). Это свидетельствует о наличии дополнительных диффузионных каналов, сформированных дефектами упаковки наноллистов. При этом, проницаемость данной мембраны по воде существенно уменьшается. Это, очевидно, определяется существенно большей толщиной пленки и большей длиной диффузионного пути для молекул воды. Тем не менее, для мембран, полученных различными методами, зависимости проницаемости по парам воды от парциального давления компонента оказываются подобны во всем интервале парциальных давлений (рисунок 4.15). В целом, проницаемость мембран по парам воды оказывается обратно пропорциональна толщине селективного покрытия.

*Таблица 4.9. Газотранспортные характеристики композиционных мембран MFGO/AAO-40 и MFGO/AAO-40-р*

Образец	Толщина слоя оксида графена (РЭМ), нм	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Проницаемость H <sub>2</sub> O, л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)		$\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2}$ (смесь H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> при 0,8 P <sub>0</sub> , 1 бар)
							H <sub>2</sub> O	смесь H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> при 0,8 P <sub>0</sub> , 1 бар	
d <sub>кин</sub> , нм		0,380	0,364	0,346	0,330	0,430	0,265		
1/√M, моль <sup>0,5</sup> /г <sup>0,5</sup>		0,25	0,19	0,18	0,15	0,13	0,235		
MFGO/AAO-40	65	15,2	6,4	10	7,5	3,0	94,7	68100	10640
MFGO/AAO-40-р	230	32,7	32,5	30,4	21,8	5,8	26,4	9440	290

Таким образом, сравнение композиционных мембран, полученных различными методами, показало, что оптимальным способом формирования высокоселективных покрытий на

основе оксида графена, является метод нанесения на вращающийся суппорт. Данная методика позволяет в значительной степени избежать формирования дефектов упаковки слоев, и формировать газоплотные по постоянным газам мембраны малой толщины. В результате достигается существенный рост производительности и селективности мембран оксида графена (более чем в 35 раз для пары  $H_2O/N_2$ ).



**Рис. 4. 15.** Зависимость проницаемости мембран MFGO/AAO-40 (метод нанесения на вращающийся суппорт) и MFGO/AAO-40-p (метод фильтрации под давлением) от влажности сырьевого потока при нулевом перепаде общего давления

#### 4.2.8. Устойчивость композиционных мембран на основе оксида графена под давлением

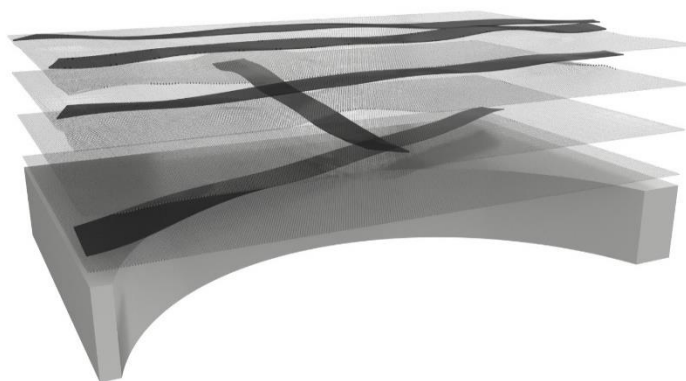
Устойчивость мембран к действию перепадов давления является их важнейшей характеристикой для использования в технологических процессах. Как было показано в разделе 4.2.5, наличие перепада давления на мембране соответствует одноосному нагружению и приводит к сужению межслоевого пространства и деформации мембраны, что проявляется в снижении проницаемости селективных покрытий. Как следствие, снижается и парциальное давление паров воды со стороны пермеата, что также способствует снижению проницаемости. Деформация мембран оказывается частично необратимой. В конечном счете, исходная проницаемость мембраны может не восстановиться, либо потребуются существенно долгий период выдерживания мембраны при повышенной влажности. В связи с этим, в работе исследована динамика проницаемости

мембран на основе оксида графена при повышенном давлении, а также предложен способ увеличения устойчивости мембран к перепадам давления.

Для тестирования стабильности мембран в условиях одноосного нагружения, были выбраны мембраны на основе MFGO на суппортах анодного оксида алюминия с диаметром пор 120 нм (MFGO/AAO-120), иллюстрирующие максимальную производительность и селективность разделения  $H_2O/N_2$  (см. раздел 4.2.5.). Кроме того, с целью увеличения стабильности мембран, были сформированы композиционные мембраны на основе смеси нанолентов и нанолент оксида графена на аналогичных суппортах (таблица 4.10). Для снижения газопроницаемости мембран по постоянным газам проводили многократное нанесение суспензии оксида графена. Предполагалось, что внедрение нанолент оксида графена длиной  $140 \pm 20$  нм и шириной 10 нм между нанолентами оксида графена позволит создать гибкие несжимаемые каналы транспорта размером  $\sim 1$  нм, которые будут сохранять свой размер вне зависимости от перепада давления (рис. 4.16). Более того, в результате осаждения нанолент между нанолентами оксида графена, можно ожидать увеличения микропористости селективных слоев. Следует отметить, что схожий химический состав нанолентов и нанолент оксида графена позволяет ожидать равномерного внедрения нанолент и исключает расслаивание мембраны.

Таблица 4. 10. Характеристики образцов для тестирования под давлением

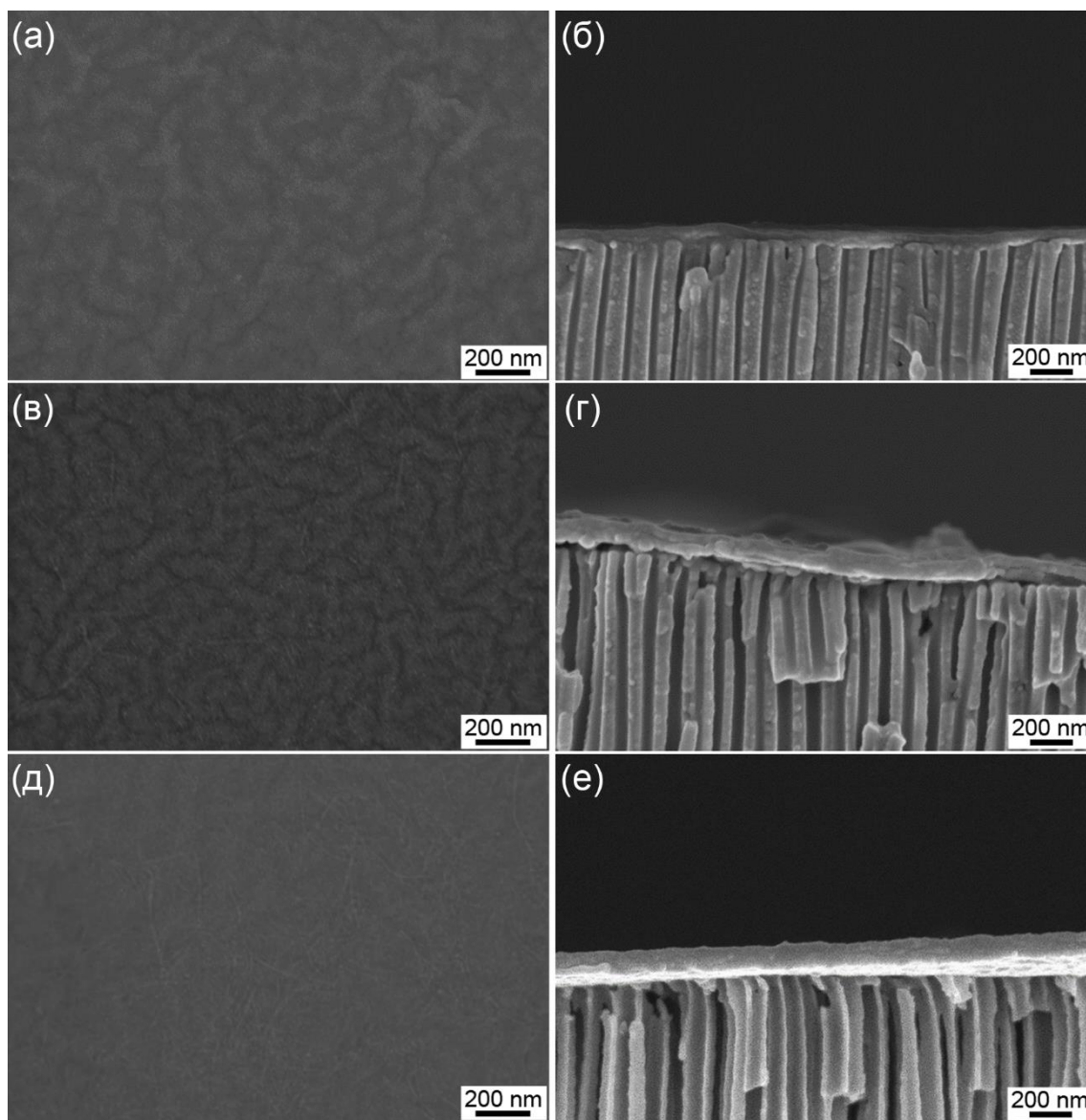
Образец	Содержание нанолент, %	Толщина селективного слоя (РЭМ), нм
MFGO/AAO-120	0	$80 \pm 20$
MFGO-CNTGO-5/AAO-120	5	$90 \pm 20$
MFGO-CNTGO-15/AAO-120	15	$100 \pm 20$



**Рис. 4. 16.** Схема армирования микроструктуры композиционной мембраны на основе смеси частиц (показаны серым) и нанолент (показаны черным) оксида графена. Вдоль нанолент формируются несжимаемые каналы доступные для диффузии молекул воды

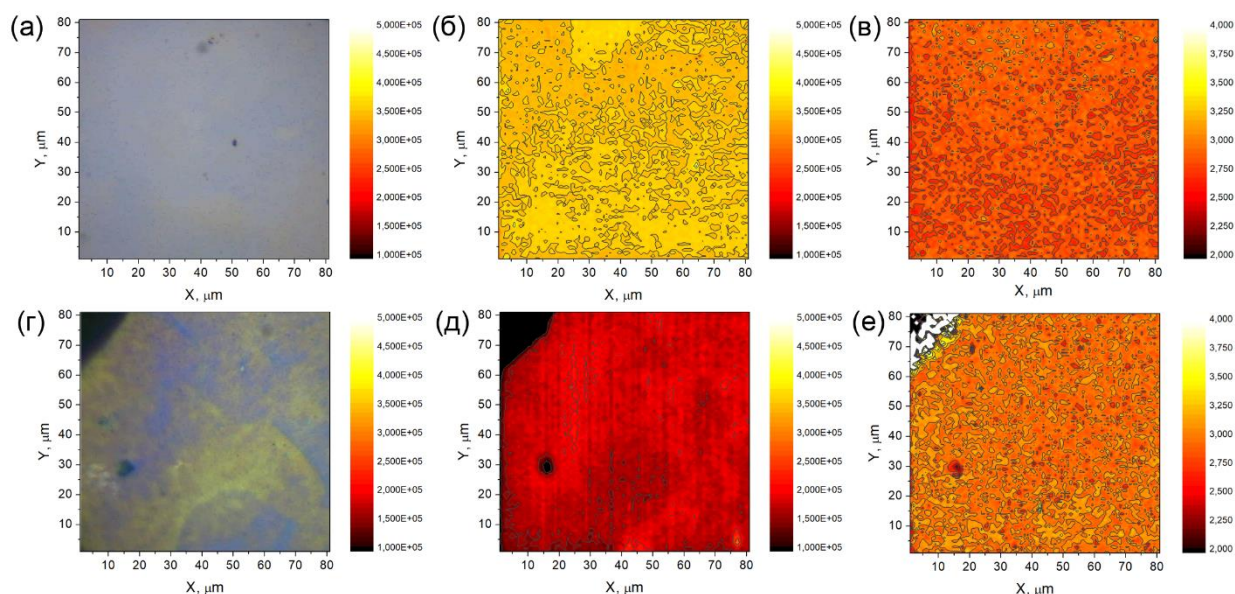
Согласно данным РЭМ, внедрение нанолент не вносит существенных изменений в микроструктуру мембран, сохраняя их однородность (рис. 4.17). Толщина полученных мембран согласно данным статистического анализа изображений сколов составила  $\sim 80$

~100 нм. Помимо видимого увеличения количества нанолент на поверхности мембран, при увеличении содержания нанолент в структуре селективных покрытий, снижается гофрированность покрытий, что косвенно свидетельствует о формировании более рыхлой микроструктуры (образец MFGO-CNTGO-15, рис. 4.17, д,е)



**Рис. 4. 17.** Микрофотографии поверхности и сколов композиционных мембран: (а, б) MFGO; (в, г) MFGO-CNTGO-5; (д, е) MFGO-CNTGO-15.

Для оценки пористости селективных слоев использовали подход, описанный в разделе 4.2.1., основанный на определении количества осажденного оксида графена по данным КР, нормализованного на статистическую толщину слоев, согласно данным РЭМ. В качестве внешнего стандарта использована пленка оксида графена с большим размером нанолayers, полученного окислением терморасширенного графита, со статистически измеренной толщиной  $50 \pm 5$  нм и пористостью 10% (см раздел 4.2.1.). Согласно анализу карт КР, с увеличением содержания нанолент в образцах наблюдается снижение интенсивности сигнала  $sp^2$ - и  $sp^3$ -углерода (D+G моды, рис. 4.18, б, д, таблица 4.11). Кроме



**Рис. 4.18.** Микрофотографии (а, г) и рамановские карты для суммы интенсивностей D-моды и G-моды (б, д), а также отношения интенсивностей G-мода/D-мода (в, е) для образцов MFGO (а, б, в) и MFGO-CNTGO-15 (г, д, е). Черный треугольник в верхнем левом углу изображений (г, д, е) соответствует краю образца после приготовления его для электронной микроскопии.

*Таблица 4. 11. Параметры микроструктуры и статистический анализ карт КР композиционных мембран*

Образец	Толщина мембраны РЭМ, нм	D+G-мода		D/G		Пористость, %
		I, cps·10 <sup>5</sup>	RSD, %	Среднее	RSD, %	
MFGO/AAO-120	80±20	3,5	3,5	2,68	4,4	10±5
MFGO-CNTGO-5/AAO-120	90±20	3,0	6,7	2,87	7,9	30±10
MFGO-CNTGO-15/AAO-120	100±20	1,8	8,7	2,94	13,8	60±10

того, обращает на себя внимание существенное уширение распределения интенсивности КР-сигнала по площади образца (RSD, таблица 4.11), достигающее 10% для мембраны MFGO-CNTGO-15. Наблюдаемое явление, по-видимому, связано с неравномерным распределением анизотропных нанолент в процессе осаждения селективного слоя. С увеличением содержания нанолент в селективных слоях существенно возрастает их пористость вплоть до 60%, что приближается к пористости слоев на основе нанолент (см. раздел 4.2.2). Существенных отклонений в отношении D/G мод для всех образцов не наблюдается, что свидетельствует об одинаковой геометрии осаждения покрытий (рисунок 4.18 в, е; таблица 4.11). Таким образом, наноленты MFGO предпочтительно располагаются параллельно поверхности суппорта, формируя слоистую структуру, вне зависимости от наличия нанолент в составе слоев. Некоторое увеличение соотношения интенсивностей мод и их дисперсии может быть связано с изгибом нанолент оксида графена вдоль нанолент. Таким образом, внедрение нанолент в пленки MFGO приводит к увеличенной пористости

и некоторому росту неоднородности пленок, не внося серьезных изменений в упаковку наноллистов.

Несмотря на повышение пористости, полученные мембраны проявляют барьерные свойства по отношению к постоянным газам, благодаря плотной упаковке наноллистов оксида графена (таблица 4.12.). Типичная проницаемость мембран не превышает 0,5 Баррер для всех газов, за исключением паров воды. Проницаемость различных газов подчиняется закону Кнудсена, что свидетельствует о преимущественном транспорте постоянных газов через дефекты упаковки наноллистов [38]. В целом, проницаемость мембран возрастает с увеличением содержания нанолент в покрытиях, что, очевидно, обеспечивается дополнительными диффузионными путями, созданными путем внедрения нанолент в слоистую структуру. Однако проницаемость композиционных мембран MFGO-CNTGO-5/AAO-120 и MFGO-CNTGO-15/AAO-120 по постоянным газам оказывается на два порядка ниже по сравнению с проницаемостью мембран на основе чистых нанолент (см. раздел 4.2.5.), что свидетельствует о существенно меньшем количестве диффузионных каналов для транспорта газа. Более того, проницаемость по азоту также снижается по сравнению с мембраной MFGO/AAO-120 толщиной 65 нм (см. раздел 4.2.5.), что объясняется увеличением длины диффузионного пути и блокированием транспорта газов через каналы между наноллистами оксида графена за счет увеличенной толщины пленки.

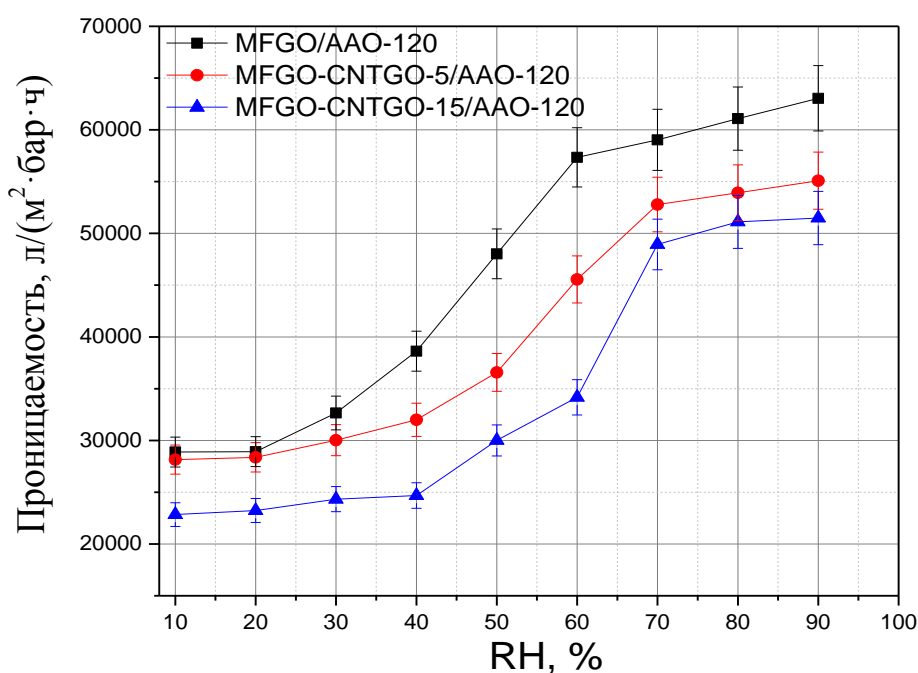
Уменьшение проницаемости по отношению к постоянным газам только частично сопровождается снижением проницаемости по отношению к парам воды. Мембрана MFGO/AAO-120 толщиной 80 нм характеризуется проницаемостью более  $60 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$ , что сравнимо со значением  $\sim 100 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$  для мембраны MFGO/AAO-120 толщиной 65 нм. Нелинейный характер зависимости от толщины мембраны может быть связан с изменениями равновесного межслоевого расстояния в поверхностных слоях оксида графена при различном парциальном давлении паров воды со стороны пермеата.

С увеличением содержания нанолент в мембране, проницаемость по воде незначительно снижается во всем диапазоне влажности газа (рис. 4.19.), что может объясняться некоторым увеличением толщины мембран. Возможным объяснением также может являться блокировка части каналов между наноллистами газовой фазой, препятствующей капиллярному транспорту жидкой фазы. Следует отметить, что зависимости проницаемости мембран по воде от влажности газа хорошо воспроизводятся для мембран с различным содержанием нанолент, что свидетельствует о том, несмотря на увеличение пористости слоев оксида графена, доминирующим остается механизм капиллярного транспорта через пленки оксида графена.

Увеличение проницаемости по постоянным газам и снижение проницаемости по отношению к парам воды, приводит к некоторому снижению селективности мембран (табл. 4.12.). Однако, полученные значения селективности по паре  $H_2O/N_2$  для всех мембран превышают 3000 при потоке воды через мембрану  $\sim 1.0 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ , что является крайне высоким показателем, обеспечивающим возможность технологических применений.

Таблица 4. 12. Газопроницаемость композиционных мембран на основе нанолитов и нанолент оксида графена

Образец	Проницаемость, л/( $\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч}$ )						$H_2O/N_2$ при RH 90%
	$CH_4$	$N_2$	$O_2$	$CO_2$	$C_4H_{10}$	$H_2O$ при RH 90%	
MFGO/AAO-120	5,2	3,9	3,7	3,2	2,1	63050	14650
MFGO-CNTGO-5/AAO-120	6,1	4,4	3,96	3,7	2,5	55100	12520
MFGO-CNTGO-15/AAO-120	16	9,7	8,9	8,3	4	51500	3220
$1/\sqrt{M}$ , моль $^{0,5}/\text{кг}^{0,5}$	7,90	5,98	5,59	4,77	4,15	7,45	

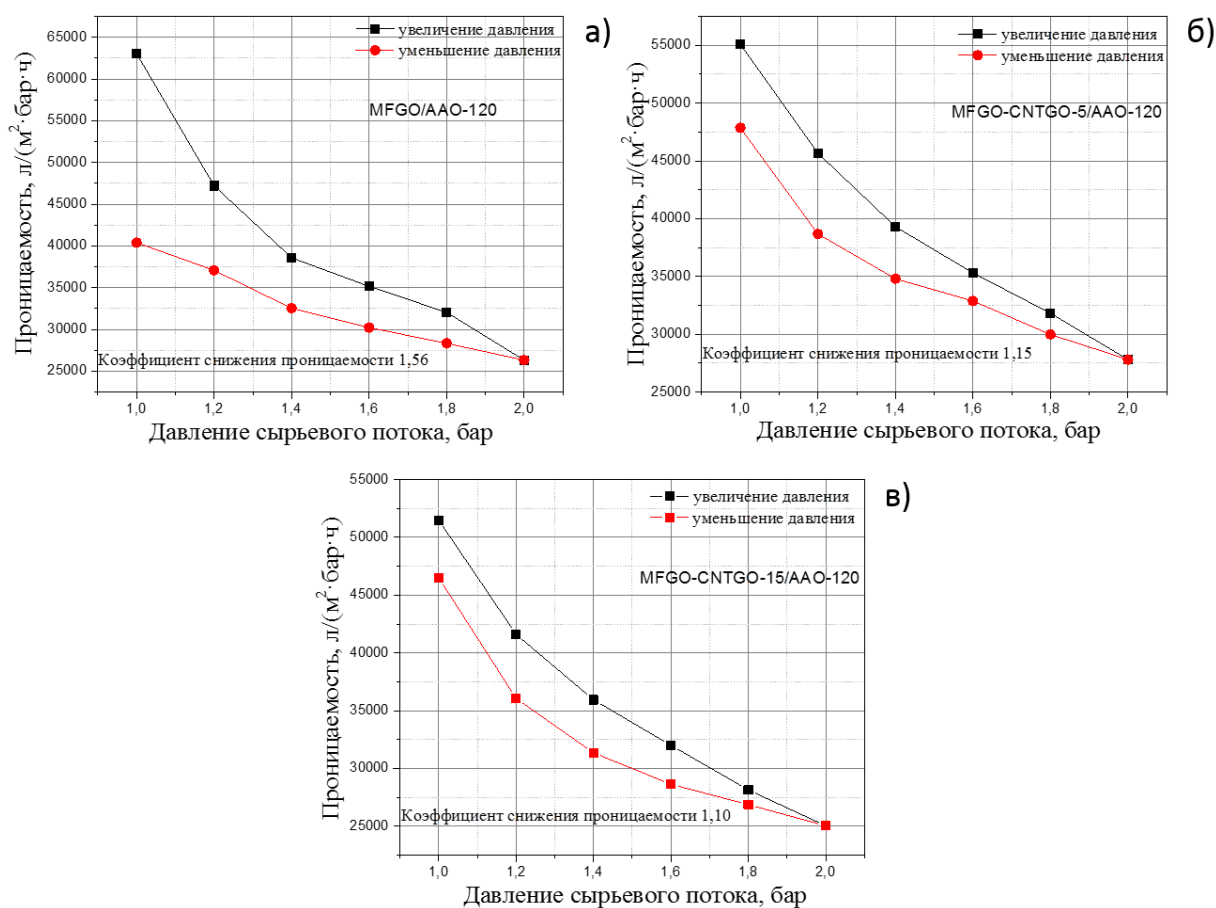


**Рис. 4.19.** Зависимость проницаемости мембран от влажности при нулевом перепаде давления. Давление сырьевого потока 1 бар, премазная сторона мембраны омывалась гелием при 1 бар

Стабильность транспортных характеристик мембран в условиях одноосного нагружения была протестирована путем постепенного подъема давления сырьевого потока, с выдерживанием мембран при перепаде давления в течение часа и последующим постепенным снижением давления. Общее время эксперимента для каждой мембраны превышало 20 ч. Парциальное давление паров воды со стороны сырьевого потока в ходе

экспериментов поддерживали постоянным на уровне  $0,9P_0(\text{H}_2\text{O})$  ( $P_0(\text{H}_2\text{O})=3000$  Па при 24 °С).

Согласно полученным результатам (рисунок 4.20, а), композиционная мембрана MFGO/AAO-120, обладая максимальной проницаемостью по воде в недеформированном состоянии, проявляет низкую устойчивость к перепаду давления ввиду деинтеркаляции молекул воды из межслоевого пространства оксида графена при нагружении (см. раздел 4.2.5.). Кроме того, при снижении давления сырьевого потока, мембрана MFGO/AAO-120 проявляет существенный гистерезис проницаемости, теряя 35% начальной проницаемости после нагружения. Данный результат, очевидно, вызван необратимыми деформациями мембраны, связанными со скольжением и конгломерацией нанолитов оксида графена при перепаде давления. Эти изменения ограничивают дальнейшую интеркаляцию воды в межслоевое пространство.



**Рис. 4.20.** Зависимость проницаемости композиционных мембран от перепада давления: а) MFGO/AAO-120 б) MFGO-CNTGO-5/AAO-120; в) MFGO-CNTGO-15/AAO-120. Черной линией показано возрастание градиента давления, красной линией – снижение градиента давления после выдерживания мембраны при перепаде давления 1 бар. В эксперименте использован сырьевой поток с относительной влажностью 90% при давлении 1-2 бар. Абсолютное давление со стороны пермеата постоянно поддерживалось на уровне 1 бар за счет потока газа-носителя – гелия.



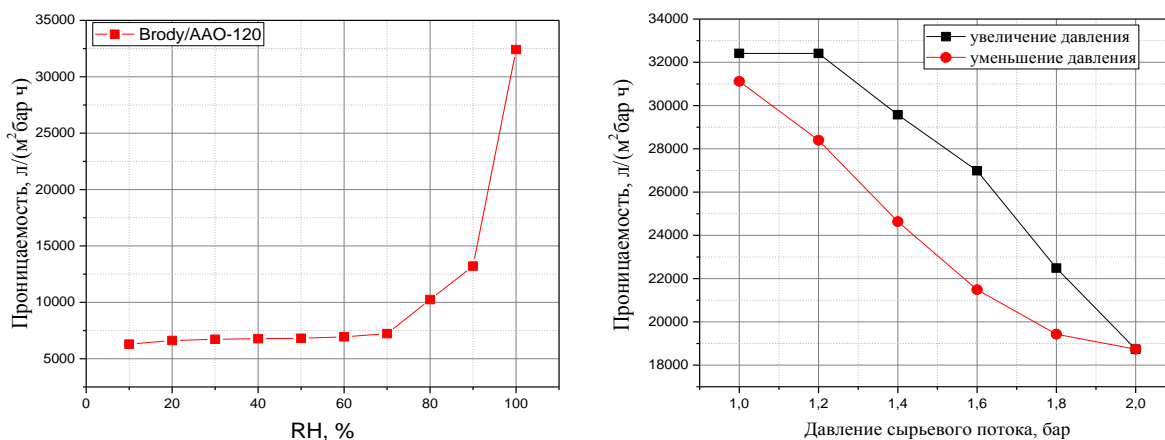
Композиционные мембраны на основе смеси нанолентов и нанолент оксида графена проявляют более высокую стабильность при перепадах давления (рис. 4.20, б, в). При высоком перепаде давления, проницаемость данных мембран становится практически равной проницаемости мембраны MFGO/AAO-120. При снижении давления обе мембраны восстанавливают проницаемость практически до первоначальных значений, при этом необратимое снижение проницаемости составляет не более 10%. Потери проницаемости уменьшаются с ростом содержания нанолента в мембране, свидетельствуя об улучшенной стабильности ее структуры. Следует отметить, что обе композиционные мембраны характеризуются более высокой проницаемостью по воде после нагружения по сравнению с мембраной MFGO/AAO-120. Это позволяет говорить о применимости предложенного подхода для стабилизации проницаемости мембран оксида графена за счет формирования несжимаемых транспортных каналов. Следует отметить, что предложенный подход не требует дорогостоящих сшивающих реагентов, а также дополнительных стадий модификации мембраны, что экономически эффективно для промышленного применения.

#### **4.2.9. Оксид графена Броди**

На основании проведенных исследований можно предположить, что идеально упорядоченная структура с равномерно распределенными полярными кислородными группами будет более устойчивой к действию перепада давления. Оксид графена, получаемый по методу Броди, согласно литературе, обладает более упорядоченной микроструктурой с равномерно распределенными полярными группами [39]. На графике зависимости проницаемости паров воды от влажности для образца Brody/AAO-120 (рис. 4.21 а) видно, что максимальную проницаемость мембрана проявляет только при влажности 100%, что свидетельствует о более плотной и более упорядоченной упаковке слоев оксида графена Броди с минимальным количеством дополнительных диффузионных путей. С практической точки зрения, мембраны на основе оксида графена Броди можно применять для осушения газовых смесей только в условиях повышенной влажности.

С другой стороны, мембрана на основе оксида графена Броди проявила устойчивость под действием давления. Характер снижения проницаемости мембраны под действием давления отличается от мембран на основе оксида графена, полученного методом Хаммерса (рис. 4.20, а, рис. 4.21, б). При повышении давления сырьевого потока до 1,2 бар проницаемость мембраны не изменяется и далее постепенно снижается, достигая минимального значения  $18,7 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{бар ч})$ , то есть мембрана теряет 42% своей исходной проницаемости, что сравнимо с мембранами на основе оксида графена, полученного методом Хаммерса. В то же время, при понижении давления сырьевого потока до 1 бар

мембрана практически полностью восстанавливает свою проницаемость (потеря проницаемости составляет 4%), что свидетельствует о более «упругой» микроструктуре оксида графена Броди.



**Рис. 4.21.** а) зависимость проницаемости мембраны Brody/AAO-120 от: а) влажности сырьевого потока; б) давления сырьевого потока

### 4.3. Мембраны на основе системы «микропористый полимер-анодный оксид алюминия»

Как было показано в разделе 4.2, селективные слои на основе оксида графена обладают динамической микроструктурой: под действием паров воды происходит обратимое расширение-сжатие межслоевого пространства, определяющее скорость массопереноса компонентов через мембрану. В результате, проницаемость мембраны достаточно сильно зависит от внешних условий, что ограничивает применение таких мембран в технологии. Для достижения постоянной проницаемости вне зависимости от внешних условий, необходимо стабилизировать диффузионные пути в мембране, например, путем внедрения селективного слоя в жесткую неорганическую матрицу. В случае оксида графена, данный подход реализовать достаточно сложно вследствие его квазидвумерной структуры. В качестве модельных объектов для реализации концепции пространственного ограничения, идеально подходят стеклообразные микропористые полимеры с термодинамической селективностью, характеризующиеся системой динамических микропустот (элементов свободного объема), формируемых между макромолекулами. Внедрение полимерных цепей в каналы жесткой матрицы позволяет управлять их сегментальной подвижностью, динамикой формирования микропустот и, как результат, контролировать проницаемость полимера. В данном разделе проведено исследование влияния пространственного ограничения на газотранспортные характеристики микропористых полимеров с различной сегментальной подвижностью: сополимера 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиро-бис-индана и

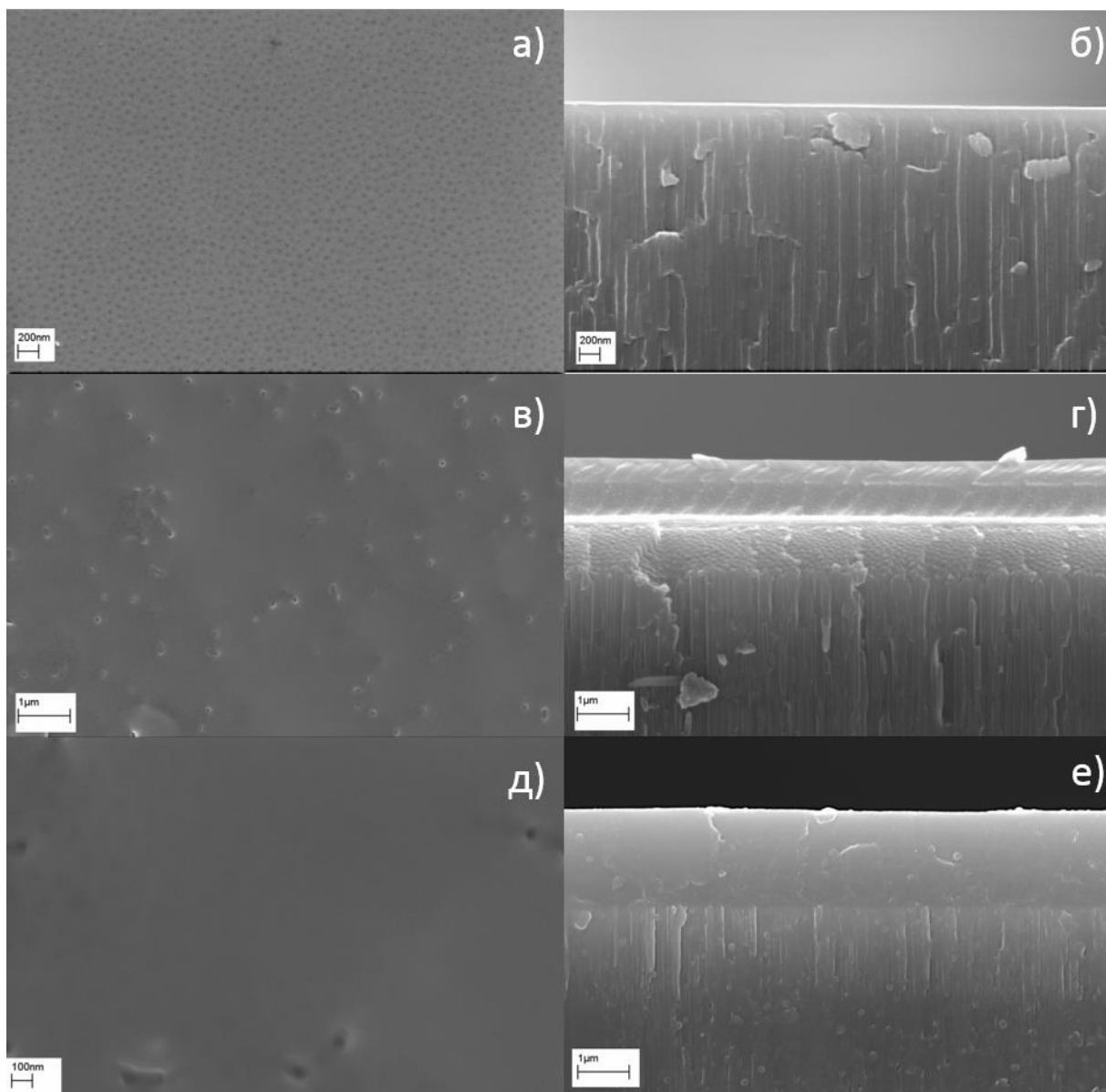
тетрафтортерефталонитрила (полимера с внутренней микропористостью PIM-1), аддитивного поли[3-(триметилсилил)трициклононена-7] (полиноборнена PTCNSi-1), а также полидиметилсилоксана (PDMS).

Композиционные мембраны на основе микропористых полимеров и анодного оксида алюминия были получены путем нанесения растворов полимеров на вращающийся суппорт с вакуумным прижимом. Быстрое испарение растворителя в процессе вращения позволило получить однородные бездефектные селективные покрытия, а перепад давления, создаваемый вакуумным прижимом, способствовал проникновению полимерных макромолекул в каналы анодного оксида алюминия. Микроструктура полученных композиционных мембран была исследована с использованием растровой электронной микроскопии, спектроскопии люминесценции, а также методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения. Газотранспортные характеристики полученных мембран исследованы по индивидуальным постоянным и конденсирующимся газам, а также их смесям.

#### **4.3.1. Микроструктура мембран**

На первом этапе работы была проведена оптимизация метода получения композиционных мембран PIM-1/ААО с целью достижения оптимального соотношения проницаемость-селективность. Для этого, растворы полимера в хлороформе с различной массовой концентрацией были нанесены на суппорты анодного оксида алюминия с диаметром пор 36 нм (получены при напряжении 40В) при скорости вращения подложки 3200 об/мин. Микроструктура полученных мембран была изучена методом растровой электронной микроскопии, а также были определены газотранспортные характеристики данных мембран.

Согласно данным РЭМ, на поверхности мембран, полученных нанесением полимерных растворов с малыми концентрациями (0,057 вес.%), наблюдается неравномерное островковое покрытие, причем часть пор анодного оксида остаются незакрытыми полимерной пленкой. При повышении концентрации до 1,7 вес.% наблюдается формирование однородного полимерного покрытия. Наблюдаемая микроструктура хорошо коррелирует с газотранспортными характеристиками мембран (таблица 4.13, рис. 4.22). Так, в полимерной пленке, сформированной при нанесении раствора с концентрацией 0,057%, наблюдается снижение проницаемости по всем газам на 20-40%. При этом, основным механизмом проникновения газа через мембрану остается диффузия Кнудсена, для которой характерна низкая селективность для пар газов  $C_4H_{10}/CH_4$  и  $CO_2/CH_4$ . Увеличение концентрации полимера в растворе до 0,17% приводит



**Рис. 4.22.** Микрофотографии поверхности и сколов композиционных мембран, полученные нанесением различных концентраций полимерного раствора: а),б) 0,057; в),г) 0,17; д),е) 1,7 вес. %

к изменению основного механизма проникновения газов – преобладающим становится механизм растворения-диффузии газа в полимере, для которого характерна высокая селективность (Таблица 4.13), при этом наблюдается резкое снижение проницаемости мембраны по постоянным газам. Дальнейшее увеличение концентрации полимерного раствора приводит к увеличению селективности, как для пары  $C_4H_{10}/CH_4$ , так и для пары  $CO_2/CH_4$ , что свидетельствует о формировании более равномерного селективного слоя. Наблюдаемый минимум проницаемости по постоянным газам при использовании раствора с концентрацией 0,17 % может быть объяснен низкой вязкостью раствора, легко проникающего в каналы суппорта, в результате чего образуется композиционная мембрана, содержащая, главным образом, геометрически ограниченный полимер в порах,

обладающий низкой сегментальной подвижностью макромолекул, а, следовательно, и низкой газопроницаемостью. Дальнейшее увеличение концентрации полимера в растворе до 0,85% и 1,7% приводит к повышению вязкости раствора, что ведет к увеличению толщины внешнего селективного слоя.

Таблица 4.13. Газотранспортные характеристики композиционных мембран, полученных при нанесении различных концентраций полимерных растворов

Образец	Газ					селективность	
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
40-ААО	39	34,7	47	30	23	0,5	0,63
40-0,057	27,9	21,7	37,2	23,1	16,4	0,4	0,6
40-0,17	0,038	0,06	0,055	0,25	3,7	67,3	4,5
40-0,85	0,037	0,15	0,044	1,27	10,4	236,4	28,7
40-1,7	0,02	0,09	0,024	0,8	10	417	33,3

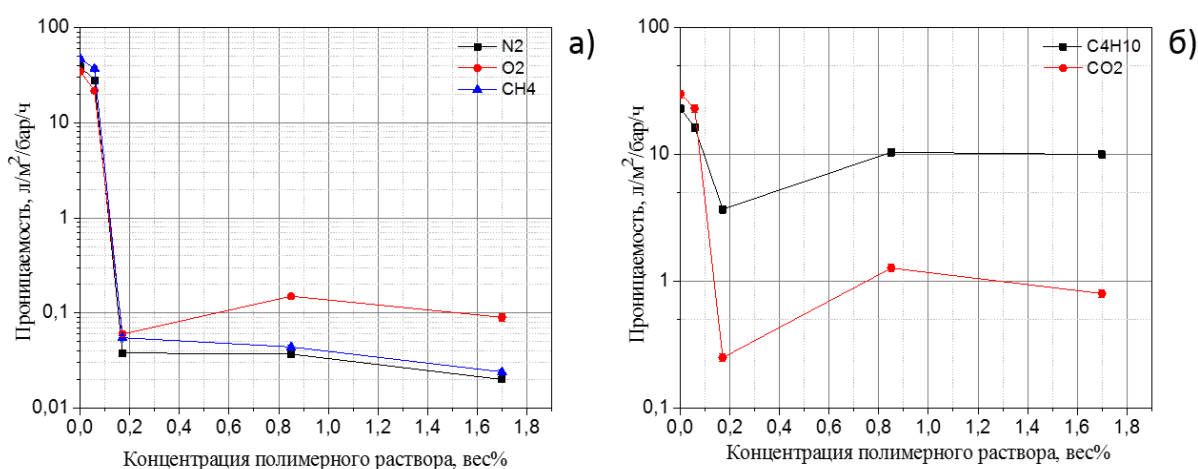
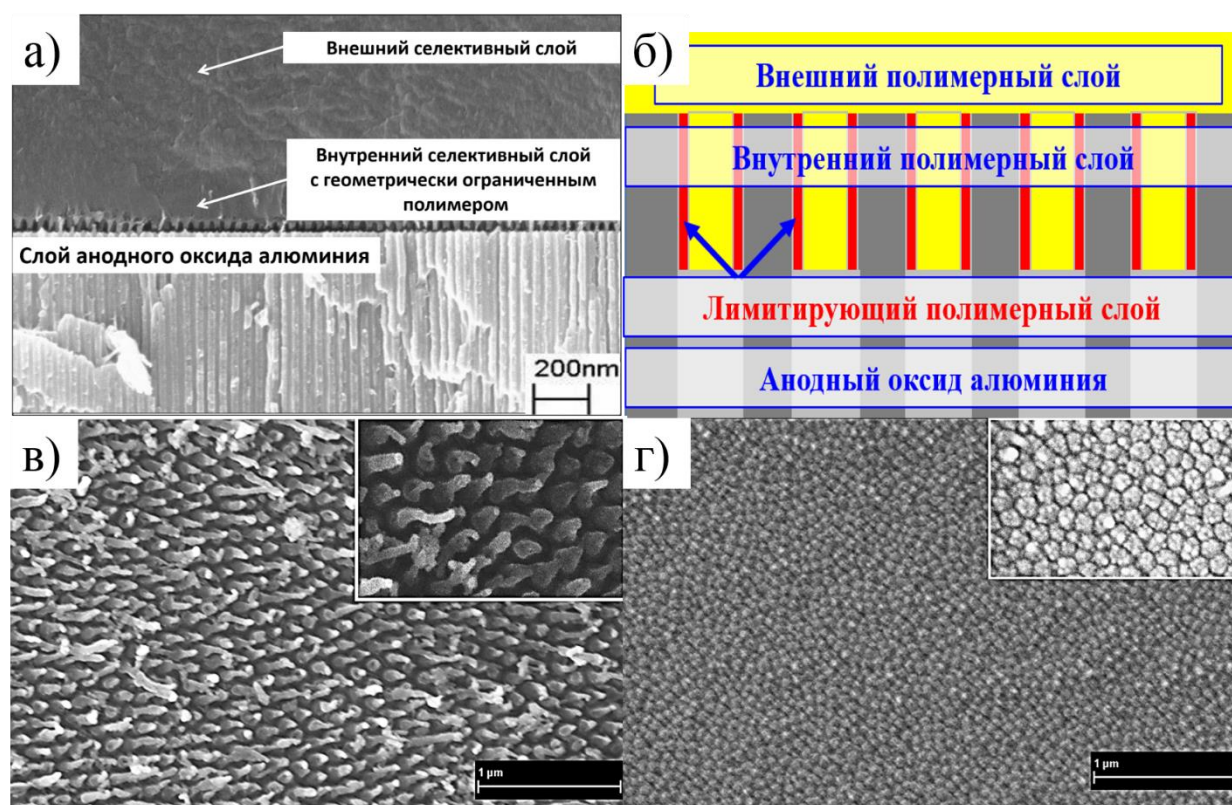


Рис. 4.23. Зависимость проницаемости: а) постоянных газов; б) конденсирующихся компонентов от концентрации нанесенного раствора.

Наилучший баланс между проницаемостью и селективностью наблюдается у мембран, полученных нанесением полимерного раствора с концентрацией 1,7 вес. %. Поэтому, данная концентрация была выбрана для получения всех композиционных мембран в данном исследовании. Аналогично были определены оптимальные условия получения композиционных мембран на основе полинорборнена и полидиметилсилоксана.

Микроструктура композиционных мембран PIM/ААО, полученных с использованием раствора полимера с концентрацией 1,7%, представлена внешним полимерным покрытием и внутренним слоем, включающим в себя полимерные нановолокна, геометрически ограниченные в каналах анодного оксида алюминия (рис. 4.24а, б). За селективность при газоразделении отвечают как внешний, так и внутренний полимерные слои. При этом, внешний слой проявляет свойства объемной пленки, в то время как внутренний полимерный слой является лимитирующим для транспорта молекул газа через композиционную мембрану. На микрофотографии реплики селективного слоя

композиционной мембраны, полученной нанесением полимерного раствора с вакуумным прижимом, отчетливо видны полимерные нановолокна, что свидетельствует о внедрении макромолекул в каналы анодного оксида (рис. 4.24., в). Аналогичная микроструктура наблюдалась в процессе импринтинга полиэтилентерефталата с применением штампа из оксида алюминия [123]. При более детальном рассмотрении видно, что полимерные нановолокна полые (см. вставка рис. 4.24, в). Очевидно, что полости внутри нановолокон будут вносить вклад в газопроницаемость мембран. С другой стороны, на микрофотографии реплики мембраны сравнения, полученной без вакуумного прижима, наблюдается плоская полимерный слой, что свидетельствует об отсутствии инфильтрации полимера внутрь каналов оксида (рис. 4.24, г). Однако не следует считать, что для формирования селективных слоев с геометрически ограниченным полимером обязательно требуется вакуумный прижим в качестве движущей силы транспорта полимерного раствора в поры матрицы. Существует целый ряд работ, свидетельствующих о самопроизвольном внедрении полимерных цепей в каналы пористых матриц [89; 93; 94; 124–126].



**Рис. 4.24.** Микрофотографии: а) скол композиционной мембраны с указанием селективных слоев; б) схематическое представление структуры композиционной мембраны; в) и г) полимерные реплики с композитов, полученных при вакуумном прижиме (в) и без него (г).

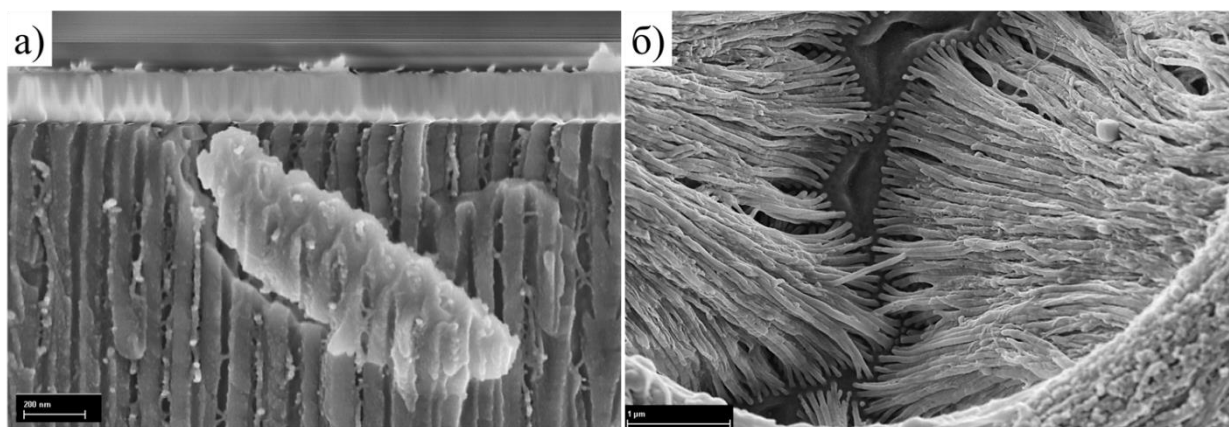
При заполнении пор полимер может формировать как нитевидные, так и полые структуры, что усложняет процесс определения толщины внутреннего полимерного слоя только с помощью электронной микроскопии. В связи с этим, толщину селективных слоев

определяли комплексно: методом растровой микроскопии и спектроскопии люминесценции. При этом, метод РЭМ позволяет определить только толщину внешнего селективного слоя, а интенсивность люминесценции дает информацию о суммарном содержании полимера на поверхности оксида и внутри каналов пористой структуры. В таблице 4.14 представлены значения толщины полимерных покрытий, рассчитанные на основании данных по интенсивности люминесценции и по данным РЭМ. Для некоторых композитов различия существенны, что можно объяснить локальностью метода РЭМ. Следует отметить, что для сравнения газотранспортных свойств различных полимерных мембранных материалов, принято использовать коэффициенты проницаемости, учитывающие толщину мембраны и измеренные во внесистемных единицах «Баррер» ( $1 \text{ Баррер} = 2,74 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 \cdot \text{м} / (\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ ). В дальнейшем, для расчета коэффициента проницаемости композиционных мембран были использованы максимальные из значений толщины, определенных методом люминесценции и методом РЭМ.

Таблица 4.14. Эффективная толщина селективных слоев композитов

Шифр образца	Интенсивность люминесценции	Толщина, мкм	
		Спектроскопия люминесценции	РЭМ
PIM-1/AAO-25	1500	1.07±0.2	2.40±0.5
PIM-1/AAO-40	3350	2.39±0.2	3.30±0.7
PIM-1/AAO-40-1	3100	2.17±0.2	3.00±0.6
PIM-1/AAO-60	6000	4.28±0.2	4.30±0.9
PIM-1/AAO-100	2800	2.00±0.2	0.93±0.2
PIM-1/AAO-120	3500	2.49±0.2	0.72±0.1
PIM-1/AAO-40-F	9200	6.56±0.2	5.87±1.2

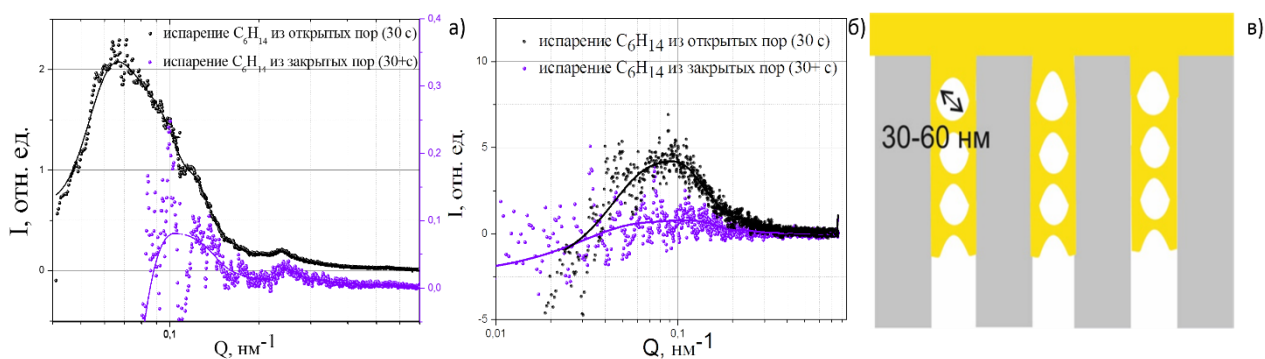
В целом, метод нанесения на вращающуюся подложку позволяет получить равномерные полимерные покрытия, с однородным распределением полимера внутри пор оксидной матрицы. Следует подчеркнуть, что уникальной особенностью полученных композиционных мембран является наличие внешнего сплошного покрытия и внутреннего геометрически ограниченного слоя. Проницаемость таких мембран будет определяться вкладами в диффузионную и сорбционную составляющую как от внешнего, так и от внутреннего селективных слоев. Практически, разделить эти вклады довольно сложно. С одной стороны, внутренний селективный слой оказывает лимитирующее действие на транспорт газов в композите, ограничивая диффузионный путь молекул газа. С другой стороны, толщина внешнего покрытия вносит существенный вклад в транспорт газов и есть вероятность, что существует определенная критическая толщина внешнего покрытия, при которой будет наблюдаться максимальный эффект геометрического ограничения. Аналогичная микроструктура селективного слоя была получена при нанесении раствора полинонборнена на суппорты анодного оксида алюминия (рис. 4.25)



**Рис. 4.25.** Микроструктура композиционных мембран: а) скол мембраны PTCNSi/AAO-40; б) волокна полимера, сформированные в порах ААО (селективный слой мембраны PTCNSi/AAO-40)

Для уточнения внутренней структуры геометрически ограниченного полимера, были проведены эксперименты по малоугловому рассеянию синхротронного излучения на мембранах на основе полимера со внутренней микропористостью PIM-1 (см. раздел 3.3.4). На рис. 4.26 представлены разностные спектры для образцов композиционных мембран PIM-1/AAO-40 и PIM-1/AAO-25, соответственно, полученные в процессе испарения гексана из пор композита. 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 порами ~95 нм для образца PIM-1/AAO-40 и ~75 нм для образца PIM-1/AAO-25 (таблица 4.15). Периодичность (расстояние между центрами пор) для анодного оксида алюминия составляет 100 нм (AAO-40) и 65 нм (AAO-25) [100]. При этом ширина пиков существенно превосходит таковую для структуры анодных оксидов, что свидетельствует о “размытии” межплоскостных расстояний ввиду покрытия стенок пор неоднородным слоем полимера (рисунок 4.26 а,б). При дальнейшем испарении гексана, пики на спектрах смещаются в область меньших размеров рассеивающих объектов, характеристические размеры которых составляют ~30-60 нм. Появление данного рассеяния может быть отнесено к испарению гексана из закрытых пор в композите. В соответствии с полученными данными, полимер не полностью заполняет каналы ААО, формируя пустоты, размер которых практически достигает размеров поры. Типичный вид, формирующейся микроструктуры с пустотами внутри нитей полимера схематично представлен на рисунке 4.26 в. Данное предположение хорошо согласуется с результатами анализа полимерной реплики методом растровой электронной микроскопии.





**Рис. 4.26.** Разностные спектры для образцов: а) PIM-1/AAO-40; б) PIM-1/AAO-25; в) схематичное изображение микропустот в полимере, пространственно ограниченном в каналах анодного оксида алюминия

*Таблица 4.15. Характеристики рассеивающей плотности в разностных спектрах малоуглового рассеяния синхротронного излучения композиционных мембран.*

Спектр	Квантиль P <sub>5</sub> , нм	Максимум, нм	Квантиль P <sub>95</sub> , нм
PIM-1/AAO-40, 30 с	126	95,5	65,4
PIM-1/AAO-40, 30+ с	69	59,8	44,9
PIM-1/AAO-25, 30 с	140	74,8	36,9
PIM-1/AAO-25, 30+ с	118	73,9	39,3

На микрофотографиях (рис. 4.24, в) видны не только плотные нанонити, но и нанонити, имеющие внутренние полости. Данная микроструктура позволяет объяснить наблюдающееся влияние геометрического ограничения на проницаемость композиционной мембраны – формирующиеся полости в полимере размером 30-60 нм не оказывают сопротивление потоку газа, поэтому диффузионная селективность определяется тонкими прослойками полимера между стенками каналов анодного оксида. Однако из литературы известно [127], что в тонких слоях полимера происходит достаточно быстрая релаксация неравновесного свободного объема, приводящая к снижению проницаемости полимера. Таким образом, можно предположить, что полимер, имеющий данную микроструктуру, в процессе формирования композиционной мембраны довольно быстро становится низкопроницаемым для постоянных газов, что и определяет свойства полимера, ограниченного в объеме пор анодного оксида алюминия.

#### 4.3.2. Транспорт индивидуальных газов в композиционных мембранах

В таблице 4.16 представлена проницаемость композиционных мембран PIM-1/AAO по постоянным и конденсирующимся газам. Для более наглядного представления влияния геометрического ограничения на проницаемость мембран, был рассчитан коэффициент снижения проницаемости  $P^L$  (permeance loss coefficient):

$$P^L = \frac{P_C}{P_{ref}} \quad 4.4.$$

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

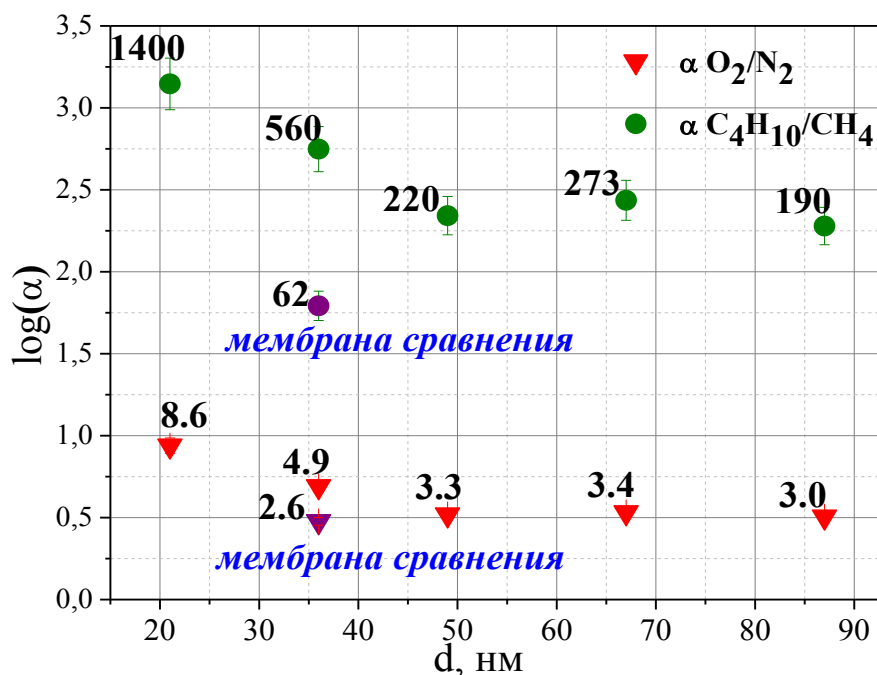
Таблица 4.16. Проницаемость композиционных мембран PIM-1/ААО.

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 [128]	0,330	0,346	0,364	0,380	0,430
Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч) (Баррер)					
Объемная пленка PIM-1, 6 мкм	980±49 (2346)	230±11 (551±27)	91±4 (218±11)	120±6 (287±4)	7460±473 (17860±400)
PIM-1/ААО-25	420±18 (368±18)	77 ±37 (67±3)	9±4 (8±4)	8±2 (7±3)	11400±547 (9985±479)
PIM-1/ААО-40	380±19 (457±23)	147±7 (177±9)	30±2 (36±2)	24±1 (29±1)	13500±800 (16259±830)
PIM-1/ААО-40-1	292±15 (320±16)	113±5.7 (124±6.2)	23±2 (25±1)	18±0.9 (20±1)	10000±800 (10900±547)
PIM-1/ААО-60	360±12 (420±12)	120±6 (188±9)	36±2 (56±3)	18±2 (28±2)	3970±198 (6230±311)
PIM-1/ААО-100	341±17 (248±12)	63±3 (46±2)	19±1 (14±2)	10±1 (7±1)	2760±140 (2014±102)
PIM-1/ААО-120	346±13 (238±12)	54±3 (49±2)	18±1 (16±3)	15 ±1 (14±1)	2820±141 (2563±128)
Коэффициент снижения проницаемости					
PIM-1/ААО-25	2,3	3	10	15	0,65
PIM-1/ААО-40	2,6	1,6	3	5	0,55
PIM-1/ААО-40-1	3,4	2	3,9	6,7	0,75
PIM-1/ААО-60	2,7	1,9	2,5	6,7	1,9
PIM-1/ААО-100	2,9	3,7	4,8	12	2,7
PIM-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 наблюдаются для азота и метана, – газов, обладающих наименьшей растворимостью в полимере. Также наблюдается корреляция между уменьшением проницаемости мембран по постоянным газам и диаметром пор суппорта. Так, для композиционной мембраны PIM-1/ААО-25 с диаметром каналов суппорта 21 нм, коэффициент снижения проницаемости по азоту и метану составляет 10 и 15, соответственно, в то время как для мембран с диаметром каналов суппорта ~82 нм, коэффициенты снижения проницаемости равны 5,1 и 8.

Следует отметить, что пространственное ограничение не оказывает существенного влияния на проницаемость по конденсирующемуся компоненту (н-бутан), что вызвано, в первую очередь, высокой растворимостью бутана в полимерной матрице ( $S = 80$  н.см<sup>3</sup>/(см<sup>3</sup>·атм)). Сорбция н-бутана 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  $C_4H_{10}/CH_4$  достигает 1400 для композитов с диаметром каналов суппорта 21 нм, при этом идеальная селективность  $C_4H_{10}/CH_4$  для объемных мембран полимера PIM-1 по литературным данным составляет 58 [62], измеренное в данной работе значение составляет 62. Таким образом, идеальная селективность возрастает более чем в 20 раз (рис. 4.27).



**Рис. 4.27.** Селективность композиционных мембран в зависимости от диаметра пор оксидной матрицы

Наблюдается ярко выраженный эффект геометрического ограничения для оксидной матрицы с малым диаметром пор. По мере роста диаметра пор анодного оксида, снижается идеальная селективность, достигая минимального значения 190. Указанный эффект связан как со снижением эффекта пространственного ограничения, так и со вкладом внешнего селективного слоя в проницаемость мембран по метану и н-бутану. Наряду с увеличением идеальной селективности  $C_4H_{10}/CH_4$ , наблюдается также незначительный рост селективности  $O_2/N_2$ . При этом прослеживается та же закономерность: максимальное значение  $O_2/N_2$  селективности, равное 8,6 достигается для композита PIM/AAO-25, что в 3,3 раза выше селективности мембраны сравнения, и затем, по мере увеличения диаметра пор оксидной матрицы, происходит плавное снижение селективности до значения 3,0, что сравнимо со значением селективности объемной мембраны.

Важно подчеркнуть, что диаметр каналов оксидной матрицы определяет степень геометрического ограничения полимерных цепей. По мере уменьшения диаметра пор подложки снижается энтропия системы «полимер-оксид», что связано с уменьшением

количества конформаций макромолекул внутри пор. Сжатие полимерных цепей и уплотнение полимерной пленки на интерфейсе «полимер-оксид» приводит к увеличению диффузионного пути для молекул газа. В результате снижаются коэффициенты диффузии как постоянных, так и конденсирующихся газов. В случае постоянных газов эффект геометрического ограничения проявляется намного сильнее в силу их низкой растворимости в полимерной пленке. Явление резкого снижения проницаемости по постоянным газам в геометрически ограниченном полимере еще не было освещено в экспериментальных научных работах, поскольку фокус внимания в области изучения пространственно-ограниченных полимеров направлен, в основном на их микроструктуру. Косвенное упоминание о возможном снижении диффузионной компоненты проницаемости можно встретить в работах по гибридным мембранам (mixed matrix membranes) [129]. Однако, в данных работах решающую роль играет природа наполнителя: если он представлен пористыми наночастицами с высокой адгезией к полимерной матрице, то в этом случае проницаемость по постоянным газам возрастает вследствие увеличения свободного объема. Если же наполнитель представлен практически непроницаемыми наночастицами, то это приводит к возрастанию длины диффузионного пути для молекул газа, что резко снижает проницаемость мембран. Тем не менее, в обоих случаях может происходить формирование адсорбционного уплотненного жесткого слоя макромолекул на границе «полимер/наполнитель», что также свидетельствует о пространственном ограничении полимера. Аналогичные закономерности наблюдаются и для композиционных мембран на основе системы «полиноборнен-анодный оксида алюминия» за исключением того, что эффект геометрического ограничения в данных мембранах выражен намного слабее (таблица 4.17).

Таблица 4.17. Проницаемость композиционных мембран PTCNSi/AAO и сравнение с композитами PIM-1/AAO

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 [128]	0,330	0,346	0,364	0,380	0,430
Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)					
Объемная пленка PTCNSi, 1 мкм	1930±97	360±18	140±7	370±18	4750±238
PTCNSi/AAO-25	699±35	134±7	46,5±2	64±3	2310±116
PTCNSi/AAO-40	581±29	171±8	55±3	79±4	2737±137
PTCNSi/AAO-80	601±30	238±12	92±5	129±6	2350±117
Объемная пленка PIM-1	980±49	230±11	91±4	120±6	7460±473
PIM-1/AAO-25	420±18	77±37	9±4	8±2	11400±547
Коэффициент снижения проницаемости					
PTCNSi/AAO-25	2,76	2,69	3,01	5,78	2,06
PTCNSi/AAO-40	3,32	2,11	2,54	4,68	1,73
PTCNSi/AAO-80	3,21	1,51	1,52	2,87	2,02
PIM-1/AAO-25	2,33	2,98	10,11	15	0,65

Проницаемость композиционных мембран PTCNSi/AAO с геометрически-ограниченным полимером снижается по сравнению с объемной пленкой, особенно по постоянным газам. При этом, очевидны, как минимум, две закономерности. Во-первых, максимальное снижение проницаемости по постоянным газам наблюдается для композиционной мембраны PTCNSi/AAO-25 с минимальным значением диаметра пор, что свидетельствует об эффекте геометрического ограничения со стороны анодного оксида: чем меньше диаметр пор, тем жестче ограничение. Так, при уменьшении диаметра пор суппорта от 80 до 25 нм, проницаемость мембран по метану снижается в 2 раза. Во-вторых, в ряду постоянных газов  $\text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{O}_2$  коэффициент снижения проницаемости уменьшается для всех композиционных мембран, причем наблюдаемая тенденция коррелирует с кинетическим диаметром молекул постоянных газов. Наибольшим кинетическим диаметром обладает метан, поэтому его диффузия через геометрически ограниченный полимер максимально затруднена. Данная тенденция, в целом, аналогична описанной для композиционных мембран PIM-1/AAO, для которых максимальное значение коэффициента снижения проницаемости по метану составило 15.

Резкое отличие в отклике двух полимеров на геометрическое ограничение может объясняться химической природой полимера и его способностью формировать связи с поверхностью стенок пор анодного оксида. Полимер с внутренней микропористостью содержит в своем мономерном звене полярные нитрильные группы и атомы кислорода диоксанового кольца, способные к образованию водородных связей с ОН-группами анодного оксида алюминия. В этом случае формируется прочный адсорбционный слой макромолекул, ограничивающий транспорт газов через геометрически ограниченный полимер (см. раздел 4.3.1.). Для полимера PIM-1 сегмент Куна практически равен размеру самой макромолекулы, в связи с чем, в условиях геометрического ограничения полимер оказывает существенное сопротивление транспорту газов. С другой стороны, мономерное звено гидрофобного полимера поли-3-(триметилсилил)трициклононена-7 не содержит полярных функциональных групп, поэтому адгезия полимера к стенкам пор оказывается существенно ниже. Несмотря на это, отклик полимера на геометрическое ограничение все же проявляется, но значительно слабее, чем для полимера с внутренней микропористостью.

Снижение проницаемости по постоянным газам приводит к повышению идеальной селективности композиционных мембран. Наблюдается корреляция между селективностью и диаметром пор оксидной матрицы. Наибольшие значения идеальной селективности соответствуют композиционным мембранам с минимальным диаметром пор анодного оксида (21 нм) (таблица 4.18).

Таблица 4.18. Зависимость селективности композиционных мембран PTCNSi/AAO от диаметра пор суппорта

Селективность	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Объемная пленка, 1 мкм	12,9±0,6	5,2±0,3	2,5±0,1
PTCNSi/AAO-25	36±2	10,9±0,5	2,9±0,1
PTCNSi/AAO-40	34±2	7,3±0,4	3,1±0,2
PTCNSi/AAO-80	18,2±1	4,6±0,2	2,6±0,1

В случае композиционных мембран ПДМС/AAO эффект геометрического ограничения не наблюдался (таблица 4.19). Так, проницаемость и селективность композиционных мембран не изменяются, даже при уменьшении диаметра подложки в 4 раза. Данный результат связан с высокой гибкостью цепей ПДМС и малым значением сегмента Куна (1,4 нм).

Таблица 4.19. Проницаемость и селективность композиционных мембран ПДМС/AAO.

Образец	Проницаемость, л/м <sup>2</sup> бар ч				
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>
PDMS/AAO-40	7,1	7,9	17,3	412,4	64,7
PDMS/AAO-10-40	6,7	11,3	19,5	422	66,0
образец	селективность				
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>		
PDMS/AAO-40	1,1	23,8	3,8		
PDMS/AAO-10-40	1,34	22,2	3,4		

Таким образом, наилучшие результаты, иллюстрирующие влияние геометрического ограничения на транспорт газа через мембраны, были получены на композиционных мембранах на основе полимера со внутренней микропористостью в связи с тем, что полимер обладает наибольшим значением сегмента, достигающим размеров всей макромолекулы. В таблице 4.20 приведены газотранспортные характеристики наилучших композиционных мембран, полученных в данной работе, в сравнении с литературными данными. Следует отметить, что данные по разделению C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> на композиционных мембранах на основе PIM-1 отсутствуют в литературе и сравнение возможно только с объемной мембраной полимера толщиной 60 мкм [62]. При сравнении селективности разделения CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> установлено, что мембрана PIM-1/AAO-25 характеризуется наилучшим значением селективности среди мембран, представленных в литературе. Значение селективности CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> для мембраны PIM-1/AAO-25 сравнимо с селективностью объемных мембран на основе термически-модифицированного PIM-1, однако, выигрыш в селективности в данной мембране достигается за счет снижения проницаемости по CO<sub>2</sub>. Таким образом, полученные композиционные мембраны обладают улучшенными газотранспортными характеристиками.

Таблица 4.20. Сравнение транспортных характеристик мембран

Образец	Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·бар·час)/ (Баррер)			Селективность	
	CH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
PIM-1/AAO-40 (диссертация)	24±1 (29±1)	13500±800 (16259±830)	380±19 (457±23)	562	15,8
PIM-1/AAO-25 (диссертация)	8±2 (7±3)	11400±547 (9985±479)	420±18 (368±18)	1400	53
PIM-1 (60 мкм) [62]	2,6 (430)	152,6 (25100)	39,5 (6500)	58	15
NH <sub>2</sub> -PIM-1 (100 мкм) [130]	0,3 (83)	-	1,1 (295)	-	3,6
TZ-PIM-1 (100 мкм) [71]	0,5 (136)		11 (3000)		22
Thio-PIM-1(100 мкм) [71]	0,2 (56)		4,1 (1120)		20
АО-PIM-1 (100 мкм) [71]	0,12 (34)		0,25 (1153)		34
Термо- PIM-1 (55 мкм) [131]	0,5 (73)		199/4000		54,8
Термо- PIM-1 (55 мкм) [131]	0,3 (42,9) 50 мол.% CO <sub>2</sub> в CH <sub>4</sub>		115,5 (2317)		54
UV-PIM-1 (50 мкм) [74]	0,3 (42)	-	7,61/1147		25

Для определения реальных селективностей при разделении смесей газов, далее в работе было проведено изучение влияния геометрического ограничения на эффективность разделения газовых смесей с использованием композиционных мембран PIM/AAO.

#### 4.3.3. Транспорт смесей через композиционные мембраны PIM-1/AAO

В таблицах 4.21 и 4.22 представлены результаты по разделению смесей C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> на композите PIM-1/AAO-25. Следует отметить, что в обоих случаях реальная селективность оказывается существенно ниже идеального фактора разделения. Данное явление обусловлено пластифицирующим действием молекул бутана и углекислого газа на полимерные цепи. При этом, максимальная селективность разделения смеси 50/50 мол.% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> достигает значения 16,3 при давлении 2 бар, что можно считать удовлетворительным для процесса газоразделения. Фактор разделения CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> достигает максимального значения 20,8 при разделении смеси с содержанием 70 мол.% CH<sub>4</sub> при давлении 1 бар. В случае транспорта смесей C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> наблюдается следующая закономерность: проницаемость по метану в присутствии бутана существенно возрастает, что может быть связано с увеличением коэффициента диффузии метана, вызванного увеличением сегментальной подвижности макромолекул вследствие пластифицирующего действия бутана или же повышением растворимости метана в бутане, сорбированном в свободном объеме полимера. Так, в присутствии 11,8 мол.% бутана в смеси наблюдается возрастание проницаемости по метану в 3 раза по сравнению с чистым компонентом. При этом, для смесей CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> такого явления не наблюдается. Напротив, в присутствии CO<sub>2</sub> происходит незначительное снижение проницаемости, что может быть вызвано частичной блокировкой свободного объема в полимере молекулами CO<sub>2</sub>.

Таблица 4.21. Газотранспортные параметры композита PIM-1/AAO-25 при разделении смесей C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub>

Состав смеси, мол. %		Фактор разделения C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /CH <sub>4</sub>	Поток C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , (л/м <sup>2</sup> час)	Поток CH <sub>4</sub> , (л/м <sup>2</sup> час)	Проницаемость C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , л/(м <sup>2</sup> бар час)	Проницаемость CH <sub>4</sub> , л/(м <sup>2</sup> бар час)
CH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>					
100	0	Идеальный фактор разделения C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /CH <sub>4</sub> 1360±60	–	8,8	–	8,8
0	100		12000	–	12000	–
Давление сырьевого потока 1 бар						
88.2	11.8	0.85±0.03	2.4	21.2	20.4	24
76.9	23.1	2.5±0.1	25.2	33.4	109.2	43.5
66.0	34	8.8±0.4	276.4	61.4	813.8	92.9
50.6	49.4	12.8±0.6	740.4	59	1499.4	116.5
Давление сырьевого потока 2 бар						
88.2	11.8	9.7±0.5	636.6	492.2	2706.3	278.9
76.9	23.1	12.9±0.6	2226.1	573.9	4823.1	373,00
66,00	34.0	15.5±0.8	5506.4	690.5	8108	522.8
50.6	49.4	16.3±0.8	12000	752.5	12150.2	743.3

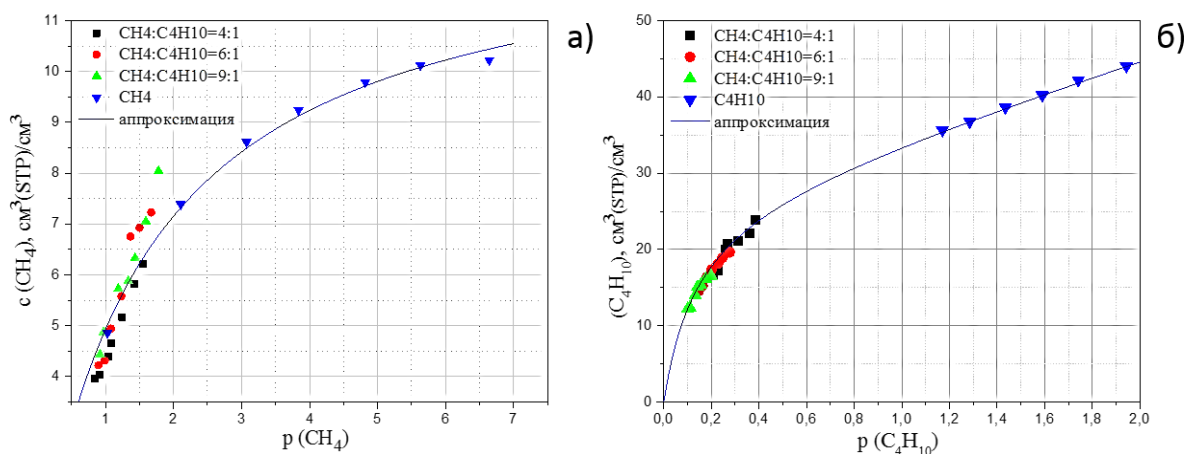
Таблица 4.22. Газотранспортные параметры композита PIM-1/AAO-25 при разделении смесей CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> при давлении 1 бар

Состав смеси, %		Селективность CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Поток CO <sub>2</sub> , (л/м <sup>2</sup> час)	Поток CH <sub>4</sub> , (л/м <sup>2</sup> час)	Проницаемость CO <sub>2</sub> , л/(м <sup>2</sup> бар час)	Проницаемость CH <sub>4</sub> , л/(м <sup>2</sup> бар час)
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>					
100	0	Идеальная селективность 15.1±0.1	–	8.8	–	8.8
0	100		133.0	–	133.0	–
90	10	15.9±0.8	12.5	7.0	124.4	7.8
80	20	15.9±0.8	24.9	6.3	124.7	7.8
70	30	20.8±1.0	37.3	4.2	124.3	6.0
50	50	19.1±1.0	66.6	3.5	133.3	7.0

Таким образом, при разделении смесей, эффект геометрического ограничения полимерных макромолекул нивелируется пластификацией полимера вследствие высокой сорбции бутана. Для более детального объяснения данного эффекта, была изучена сорбция индивидуальных компонентов (н-бутан, метан) и их смесей в полимере PIM-1 хроматографическим методом. Сорбция указанных газов полимером описывается в рамках модели бимодальной сорбции (рис. 4.28, таблица 4.23). В случае сорбции индивидуальных компонентов, величина сорбционной емкости метана составляет 4,85 см<sup>3</sup>(н.у.)/см<sup>3</sup>, в то время как сорбционная емкость полимера для бутана достигает значения 35,6 см<sup>3</sup>(н.у.)/см<sup>3</sup>. Столь высокие значения сорбционной емкости полимера по отношению к бутану свидетельствуют о высоком пластифицирующем потенциале данного компонента. В случае бинарных смесей CH<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, можно было ожидать эффекта конкурентной сорбции, при котором сорбционная емкость метана должна уменьшиться за счет повышенной сорбции бутана. Однако, такого эффекта не наблюдается: сорбционная емкость полимера по отношению к метану в условиях бинарной смеси практически не отличается от



сорбционной емкости по чистому компоненту ( $c_{CH_4} = 4,87, 4,94, 4,67 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^3$  для бинарных смесей с содержанием метана 90 об. %, 86% и 75%, соответственно) при парциальном давлении метана 1 бар (рис. 4.28, а). На основании данного результата можно заключить, что рост проницаемости метана в условиях разделения смесей вызван увеличением коэффициента диффузии данного компонента в полимере: в результате пластифицирующего действия молекул бутана увеличивается сегментальная подвижность полимерных цепей, что создает дополнительные диффузионные пути (микроструктуры) для молекул метана. Как результат, реальная селективность разделения смеси оказывается существенно меньше идеального фактора разделения.



**Рис. 4.28.** Изотермы сорбции: а) метана; б) н-бутана на полимере с внутренней микроструктурой PIM-1

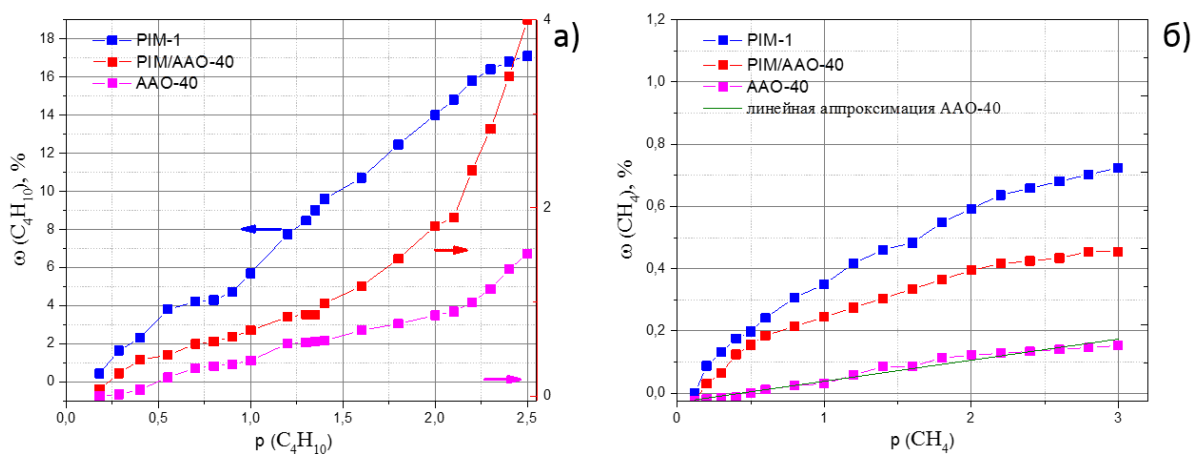
*Таблица 4.23. Параметры аппроксимации изотерм сорбции метана и н-бутана в полимере PIM-1 в рамках модели бимодальной сорбции*

компонент	$k_D$	$C_H'$	$b$	$S^\infty$
$CH_4$	0	13,02197	0,61235	7,97400
$C_4H_{10}$	9,78086	26,76767	7,19038	202,25058

Для разграничения вкладов транспорта через геометрически ограниченный полимер и анодный оксид в общую проницаемость композиционных мембран, были проведены измерения сорбционной емкости образцов композиционной мембраны PIM-1/ААО-40, полимерной пленки PIM-1 и образца анодного оксида алюминия ААО-40.

Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 4.29, сводная информация по сорбционной емкости исследуемых образцов представлена в таблице 4.24. Изотерма сорбции метана на полимерной пленке и на композиционной мембране имеет классическую форму, отражающую сорбцию метана в области Генри и Лэнгмюра. Значение сорбционной емкости полимера по метану достигает 0,72% и 0,39% при 3 бар, соответственно. Данное

значение ниже по сравнению с литературными данными, что, по-видимому, связано с релаксацией свободного объема в тонкой пленке и геометрически ограниченном слое полимера.



**Рис. 4.29.** Изотермы сорбции: а) н-бутана; б) метана на образцах композиционной мембраны PIM-1/AAO-40, анодного оксида алюминия AAO-40 и пленки полимера PIM-1

Изотерма сорбции н-бутана на тонкой полимерной пленке PIM-1 характеризуется классической S-образной формой, характерной для постепенного заполнения микропустот полимера в процессе многослойной адсорбции [132]. Сорбционная емкость пленки PIM-1 по н-бутану составила 17% при давлении 2,5 атм, что соответствует  $72,5 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^3$ . В работе [132] методом взвешивания на кварцевых весах Мак-Бена показано, что сорбционная емкость мембраны PIM-1 (толщина 42 мкм) по н-бутану достигает 0,3 г/г(полимера) при давлении 2,5 атм, что соответствует содержанию н-бутана, равному 23% и хорошо согласуется с результатом, полученным в данной работе. Изотерма сорбции н-бутана на образце анодного оксида алюминия характеризуется начальной генриевской областью с последующим резким подъемом в области давлений 2-2,5 бар, вызванным процессом капиллярной конденсации в наноразмерных оксидных каналах [6]. Максимальное содержание н-бутана в образце анодного оксида достигает 1,5% в условиях капиллярной конденсации. В целом, средняя сорбционная емкость н-бутана в оксиде не превышает 1% в диапазоне давлений от 0,1 до 1,9 бар.

Форма изотермы сорбции н-бутана на композиционной мембране PIM-1/AAO-40 отражает суммарный вклад сорбционной емкости анодного оксида и геометрически ограниченного полимера. Так, в диапазоне давлений до 2 бар происходит постепенное заполнение сорбционных центров на макромолекулах и в микропустотах полимера, а также на стенках каналов анодного оксида. В области давлений от 2 до 2,5 бар наблюдается резкий подъем изотермы, свидетельствующий о капиллярной конденсации в порах анодного оксида алюминия. Таким образом, для разделения вклада анодного оксида и полимера в

общую сорбционную емкость по бутану, сравнение нужно проводить в диапазоне давлений до 2 бар. Вычитание значений сорбционной емкости анодного оксида из общей сорбционной емкости композиционной мембраны, позволяет оценить, что сорбция бутана в геометрически ограниченном полимере составляет 0,32%, что соответствует 1,4 см<sup>3</sup>(н.у.)/см<sup>3</sup>. С учетом содержания полимера в мембране 0,6%, сорбционная емкость мембраны достигает 233 см<sup>3</sup>(н.у.)/см<sup>3</sup>, что значительно превышает сорбционную емкость объемной пленки полимера. Столь высокое значение сорбционной емкости можно объяснить присутствием пустот в пространственно-ограниченном полимере (см. разд. 4.3.1), сорбция бутана внутри которых может вносить существенный вклад в общую сорбционную емкость композиционной мембраны.

*Таблица 4.24. Сорбционная емкость образцов полимера PIM-1, композиционной мембраны PIM-1/ААО-40 и анодного оксида алюминия*

образец	Сорбционная емкость, %	
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub> (при p=3 бар)
PIM-1 [132]	23% (при 2 бар)	1,5%
PIM-1	17,1% (при 2 бар)	0,72%
PIM-1/ААО-40	0,7% (при 1 бар)	0,39%
PIM-1 (геометрически ограниченный в ААО)	0,32% (при 1 бар)	
ААО-40	0,38% (при 1 бар)	0,15%

Таким образом, точно ответить на вопрос о том, меняется ли сорбционная емкость полимера в геометрическом ограничении и насколько, не представляется возможным ввиду сложной микроструктуры пространственно-ограниченного полимера.

#### **4.3.4. Физическое старение селективных слоев в мембранах PIM-1/ААО**

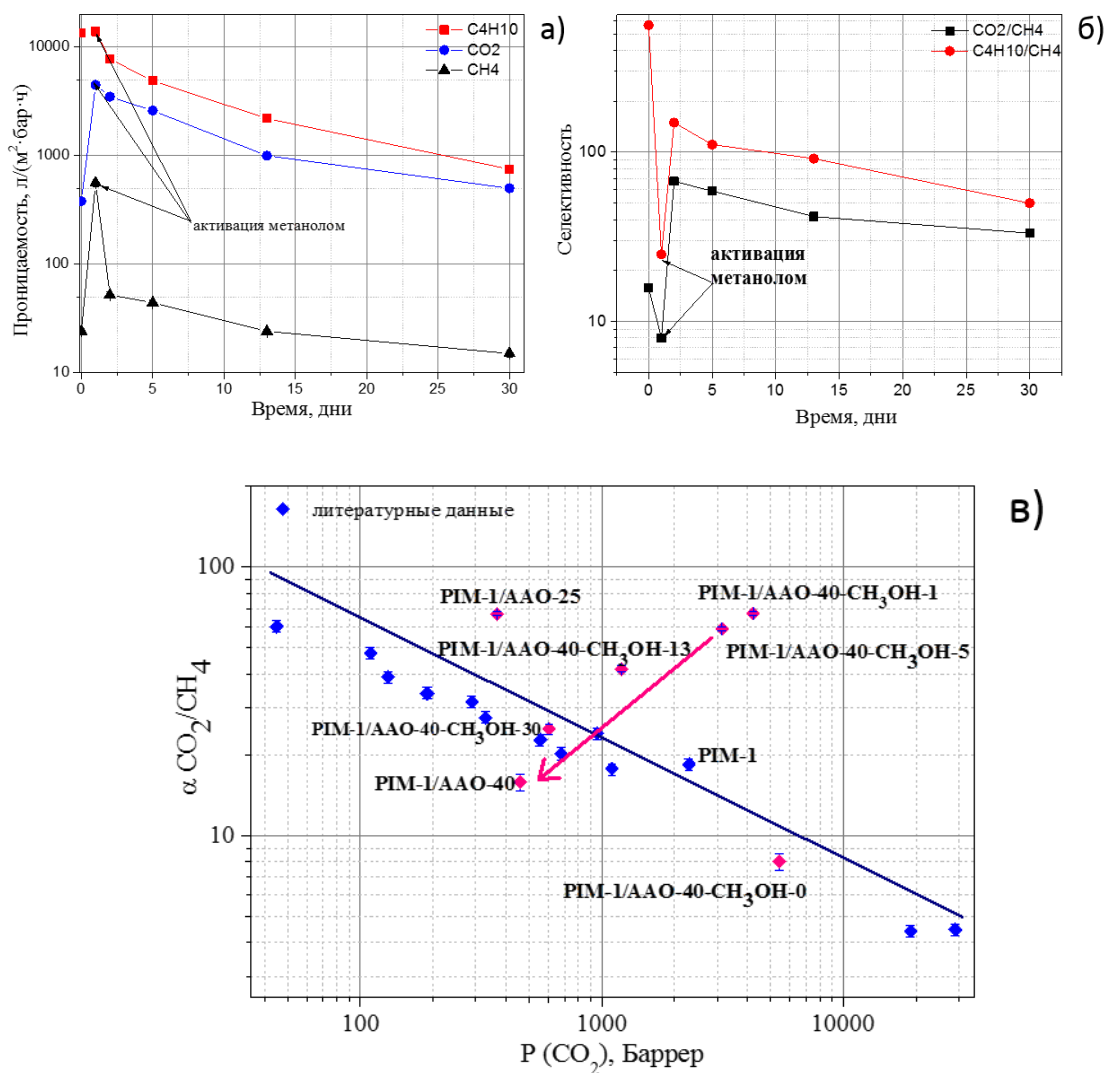
В свежеприготовленных пленках, сформированных жесткими стеклообразными полимерами, макромолекулы находятся в неравновесных конформациях. Результатом неравновесности конформаций и повышенной сегментальной динамики полимерных цепей является избыточное содержание элементов свободного объема (ЭСО) в полимерной пленке, что служит одной из причин ее высокой диффузионной проницаемости. Чем выше гибкость макромолекулы, тем больше скорость перехода цепи из одной конформации в другую. С течением времени происходит релаксация макромолекул в термодинамически стабильные конформации [81]. Находясь в устойчивых конформациях, полимерные цепи становятся менее подвижными, что приводит к уменьшению концентрации элементов свободного объема. Физически, это выражается в уплотнении полимерной мембраны и в резком снижении проницаемости. Данное явление (физическое старение) полимера является естественным, но очень нежелательным процессом, который существенно

снижает не только проницаемость, но и механические характеристики полимерных мембран.

Исследование процессов физического старения стеклообразных полимеров представляет важную область в мембранном материаловедении и в настоящее время активно развивается. Особое внимание уделяется процессам старения в тонких пленках [87]. В настоящее время считается, что чем выше исходная концентрация ЭСО в высокопроницаемом стеклообразном полимере, тем быстрее происходит старение [127].

В данной работе изучено влияние геометрического ограничения на физическое старение полмера.

На рис. 4.30. представлено изменение проницаемости и селективности композиционной мембраны РИМ-1/ААО-40 в процессе физического старения, после обработки метанолом. Известно, что низшие спирты (метанол, этанол) способны удалять остаточные сорбированные молекулы растворителя из полимера, а также повышать локальную сегментальную подвижность макромолекул за счет формирования водородных связей с функциональными группами полимера [64]. В случае композиционных мембран, обработка метанолом приводит к резкому увеличению проницаемости, что вызвано не только повышением сегментальной подвижности цепей, но и возможным временным нарушением адгезии полимера к поверхности анодного оксида за счет проникновения молекул спирта на интерфейс «макромолекулы-оксид». При этом, проницаемость по метану увеличивается в 23,3 раза, по  $\text{CO}_2$  – в 11,8 раз (рис. 4.30, а). Проницаемость по н-бутану возрастает весьма незначительно, что, очевидно, объясняется пластификацией полимера в бутане. В течение двух дней после активации наблюдается резкое снижение проницаемости по метану в 10 раз, по  $\text{CO}_2$  – в 1,3 раза, и в 1,8 раз по бутану. Такой характер уменьшения проницаемости связан в первую очередь, с условием активации полимера. Как правило, после активации, процесс релаксации макромолекул в термодинамически более стабильные конформации значительно ускоряется [64]. Через 30 дней проницаемость по метану устанавливается на уровне  $15 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{час})$ , что в 1,6 раз меньше исходной проницаемости, в то время как проницаемость по н-бутану составляет  $750 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{час})$ , что в 18 раз ниже исходной проницаемости.



**Рис. 4.30.** Эволюция транспортных параметров композиционной мембраны PIM-40: а), б) проницаемости и селективности с учетом активации метанолом; в) Композиционные мембраны PIM-1/AAO на диаграмме Робсона

Селективность  $C_4H_{10}/CH_4$  для композиционной мембраны при активации метанолом уменьшается практически в 4 раза: от 549 до 149 вследствие существенного увеличения проницаемости по метану. По мере старения мембраны, наблюдается синхронное снижение проницаемости по метану и бутану, в результате чего селективность уменьшается, достигая значения 38 в течение 30 дней старения (рис. 4.30, б). Другая тенденция наблюдается для селективности  $CO_2/CH_4$ . Сначала, при активации метанолом, селективность  $CO_2/CH_4$  снижается в два раза в результате повышения проницаемости как по метану, так и по отношению к  $CO_2$ . Далее, в течение 24 часов после активации, наблюдается снижение проницаемости по метану в 10 раз, в то время как проницаемость по  $CO_2$  уменьшается на 22%, что приводит к возрастанию селективности до 67, что в 4 раза больше по сравнению с исходным значением (15,8). По мере физического старения мембраны, селективность

снижается до 25, что так же является более высоким значением по сравнению с исходной селективностью. Таким образом, за счет различной скорости снижения проницаемости по отношению к CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> удается повысить селективность мембраны. Значения селективности CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, полученные в первые несколько дней после активации метанолом, располагаются выше границы «селективность-проницаемость» на диаграмме Робсона (рис. 4.30, в). Таким образом, можно заключить, что, активация метанолом, с одной стороны, ускоряет процесс старения мембран с геометрически ограниченным полимером, а с другой стороны, позволяет повысить селективность мембран по отношению к CO<sub>2</sub>.

Для определения влияния конденсирующихся компонентов (на примере н-бутана) на коэффициент диффузии (D) и коэффициент сорбции (S) бутана в полимере проведено теоретическое моделирование time-lag зависимостей, полученных для мембраны PIM-40 после различной продолжительности старения на воздухе – исходная мембрана, старение мембраны в течение 19 и 77 дней. Моделирование проводилось на основании второго закона Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad 4.5.$$

использованы следующие граничные условия:  $C(t \leq 0, x) = 0$ ,  $C(t, 0) = C_0 = P_0S$ ,  $C(t, L) = 0$

В первом приближении считалось, что коэффициенты диффузии и сорбции постоянны и не зависят от времени или насыщения полимерного материала н-бутаном. Для численного моделирования процесса диффузии мембрана была представлена в виде массива значений концентрации с шагом  $\Delta x = \frac{L}{N}$ , где L – толщина мембраны, N – количество элементов массива (для вычисления использовался массив, содержащий 1000 элементов). Вычисление производилось с шагом по времени от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-2</sup> с, в общем случае концентрация в i-ом элементе массива вычислялась согласно формуле:

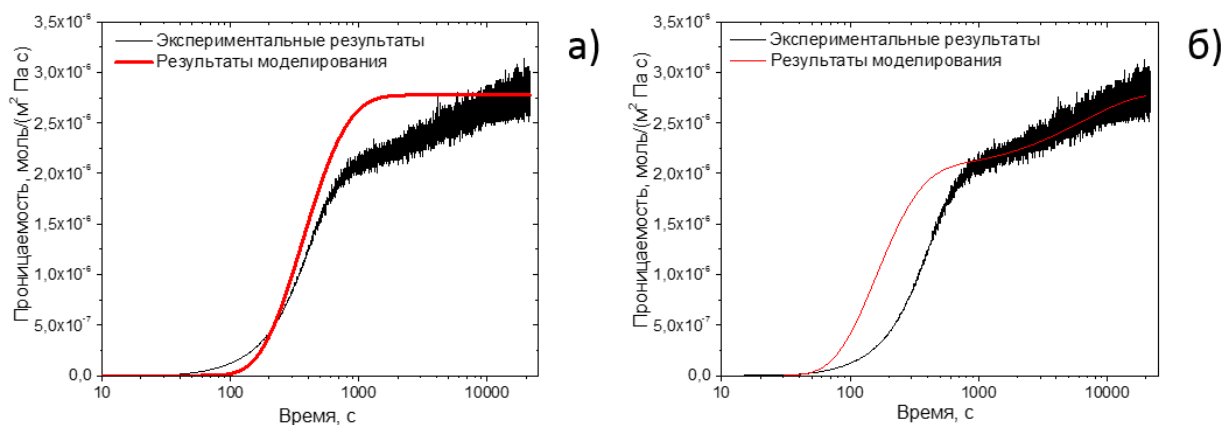
$$C(t, i) = C(t - \Delta t, i) \Delta t \left( \frac{C(t - \Delta t, i+1) \cdot D(i+1) + C(t - \Delta t, i-1) \cdot D(i-1) - 2C(t, i) \cdot D(i)}{\Delta x} \right) \quad 4.6.$$

Расчет проводился с учетом заданных граничных условий, значения коэффициента сорбции 0,037 моль/(м<sup>3</sup>·Па), коэффициента диффузии н-бутана в PIM-1 1,48·10<sup>-15</sup> м<sup>2</sup>/с и толщины мембраны в 2 мкм [133]. Значение коэффициента диффузии, использованного для моделирования, было оценено согласно времени задержки (time-lag) на интегральной зависимости количества вещества, прошедшего через мембрану, от времени по формуле:

$$\theta_d = \frac{L^2}{6D} \quad 4.7$$

где D – коэффициент диффузии, L – толщина мембраны,  $\theta_d$  – time lag. Следует отметить, что рассчитанный таким образом коэффициент диффузии оказался на два порядка ниже по сравнению с коэффициентами диффузии, приведенными в литературе

[134]. Проницаемость мембраны в момент времени  $t$  оценивалась исходя из потока вещества, проходящего между ячейками  $C(t, L-\Delta x)$  и  $C(t, L)$ . При сравнении результатов теоретического моделирования и полученной экспериментальной зависимости видно, что полученная модель достаточно хорошо описывает начальный участок, но при нахождении в бутане проницаемость мембраны начинает постепенно расти, что может быть связано процессом увеличения подвижности полимерных цепей, вызывающим рост коэффициента сорбции и/или коэффициента диффузии (рис. 4.31).



**Рис. 4.31.** а) Сравнение экспериментальных результатов и результатов теоретического моделирования при фиксированных значениях коэффициентов диффузии и сорбции; б) при зависимости коэффициента сорбции от продолжительности выдерживания мембраны в бутане.

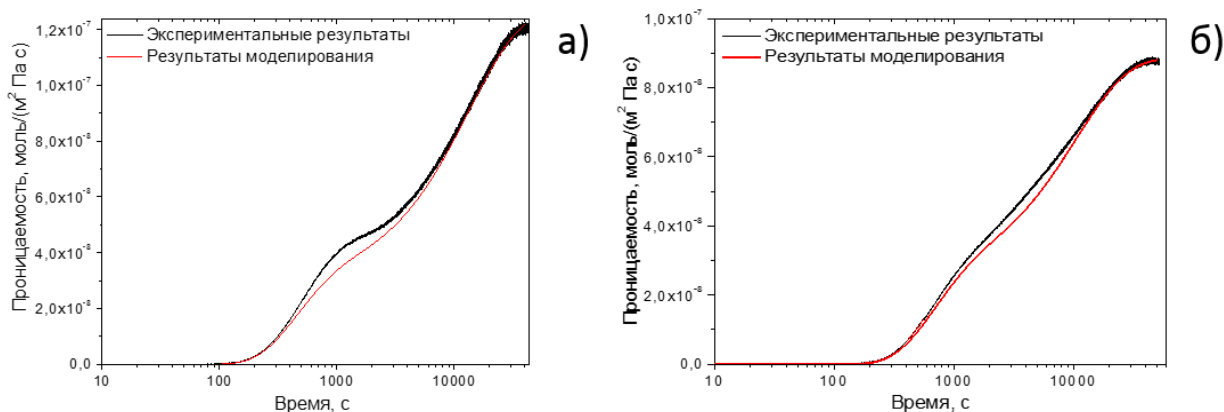
Для более точного описания экспериментальных данных была использована модель, в которой коэффициент сорбции зависит от продолжительности выдержки полимера в бутане:

$$S(t) = S_0 + S_a(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad 4.7.$$

где  $\tau$  – характеристическое время релаксации полимера под действием пластифицирующего газа. Результаты приведены в таблице 4.25 и на рис. 4.32.

*Таблица 4.25. Результаты описания зависимости проницаемости от времени для исходной мембраны и мембраны, состаренной в течение 19 и 77 дней.*

Время старения, дни	$D$ , м <sup>2</sup> /с	$S_0$ , моль/(м <sup>3</sup> ·Па)	$S_a$ , моль/(м <sup>3</sup> ·Па)	$\tau$ , с
0	$3,38 \cdot 10^{-14}$	0,0119	0,0044	6313
19	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	13391
77	$8,3 \cdot 10^{-15}$	$6,96 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	10497



**Рис. 4.32.** Сравнение экспериментальных результатов и результатов теоретического моделирования с учетом зависимости коэффициента сорбции от продолжительности выдерживания мембраны в бутане для мембраны, состаренной: а) в течение 19 дней; б) в течение 77 дней.

Полученные в рамках моделирования коэффициенты диффузии оказываются на два порядка меньше, чем коэффициенты диффузии бутана в полимере PIM-1, приведенные в литературе, что обуславливает необходимость проведения более точных экспериментов по исследованию time-lag зависимостей. Однако на основании проведенного моделирования можно сделать вывод о том, что при старении полимера уменьшается коэффициент диффузии и коэффициент сорбции газа в полимере. Выдерживание полимера в парах бутана приводит к увеличению коэффициента сорбции газа.

#### 4.3.5. Транспорт воды в композиционных мембранах PIM-1/AAO

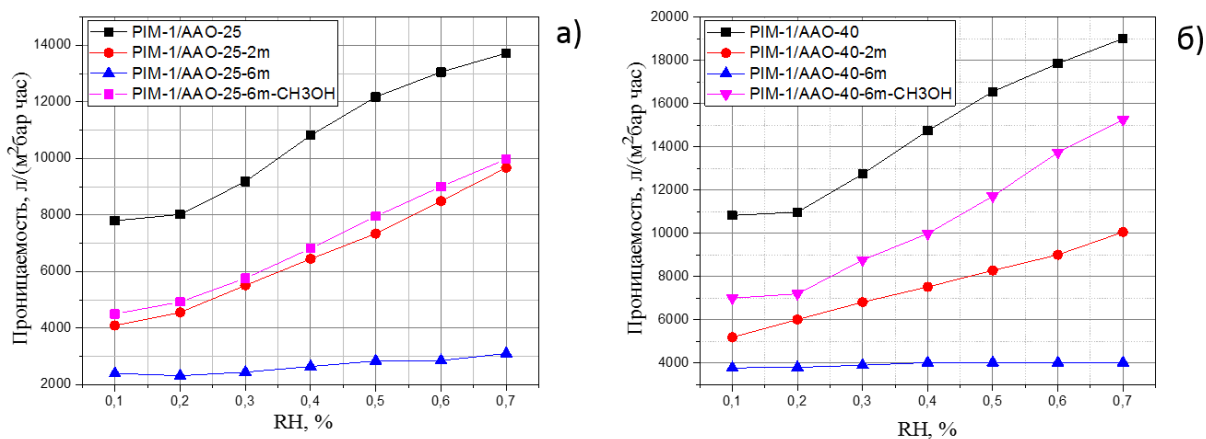
Осушение газовых смесей является востребованной задачей в промышленности, включая процессы подготовки природного газа к трубопроводному транспорту, а также подготовку особо чистого воздуха для микро- и нанoeлектроники. Традиционными материалами для осушки считаются гидрофильные полимеры с термодинамической селективностью. Среди них, наиболее высокими газотранспортными показателями обладает сульфонированный полиэфирэфиркетон, характеризующийся проницаемостью по воде 61000 Баррер при селективности  $H_2O/N_2$ , равной  $10^7$  [135]. Однако, данный полимер подвержен пластификации в присутствии молекул воды, которая приводит к потере механической прочности [136].

Полимер с внутренней микропористостью характеризуется высокой сорбционной емкостью по отношению к воде, благодаря присутствию нитрильной группы и кислорода в диоксановом кольце мономерного звена полимера, способных формировать водородные связи с молекулами воды. В то же время, высокая жесткость его макромолекул позволяет ожидать устойчивости данного полимера к пластификации. Теплота сорбции воды на



полимере составляет  $-52$  кДж/моль, что выше по сравнению с сульфонированным полиэфир-эфиркетонем ( $-33$  кДж/моль) и полимером Nafion ( $-44$  кДж/моль) [66]. Данный параметр указывает на то, что сорбция воды предпочтительно происходит путем формирования кластеров молекул воды в микропустотах полимера. Следует отметить, что детальных исследований эволюции проницаемости воды во времени через полимер PIM-1 на данный момент практически нет. В этом ключе можно отметить лишь работу [66], в которой проведено сравнительное исследование транспорта воды в полимере PIM-1 и политриметилсилилпропине. В данной работе изучено влияние геометрического ограничения на проницаемость и селективность композиционных мембран PIM-1/ААО по отношению к воде в интервале влажностей сырьевого потока от 10 до 70%. Для анализа влияния диаметра пор на проницаемость полимера, были сформированы композиционные мембраны PIM-1/ААО-25 и PIM-1/ААО-40 с диаметром пор 21 и 36 нм, соответственно. Динамику проницаемости мембран исследовали через определенные интервалы времени: точка отсчета – свежеприготовленные мембраны, далее измерения проведены через 2 и 6 месяцев физического старения. Затем, после 6 месяцев старения мембраны активировали метанолом, для проверки возможности полного восстановления исходной проницаемости мембраны. Время старения, а также активация метанолом, обозначены в шифрах образцов: например, шифр PIM-1/ААО-25-6м-СН<sub>3</sub>ОН – соответствует композиционной мембране PIM-1/ААО-25, состаренной в течение 6 месяцев, и затем активированной метанолом.

На рис. 4.33. представлены зависимости проницаемости по воде для композиционных мембран PIM-1/ААО-25 и PIM-1/ААО-40. При влажности сырьевого потока 70%, максимальное значение проницаемости, равное  $19004$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), наблюдается для мембраны PIM-1/ААО-40, при этом селективность H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> составляет 595,8 (таблица 4.26.). Проницаемость мембраны PIM-1/ААО-25 несколько меньше и составляет  $13784$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), по-видимому, за счет более сильного эффекта геометрического ограничения, а также вследствие ограничения проницаемости суппортом анодного оксида. Более ярко выраженный эффект пространственного ограничения в композиционной мембране PIM-1/ААО-25 позволяет достичь более высокой селективности разделения H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, которая в 2,3 раза превышает селективность для мембраны PIM-1/ААО-40 (таблица 4.26.). Таким образом, значения селективности для мембран PIM-1/ААО существенно ниже показателей, полученных для мембран на основе оксида графена (см. разд. 4.2.6).



**Рис. 4.33.** Динамика проницаемости по воде в зависимости от относительной влажности сырьевого потока и времени для композиционных мембран: а) PIM-1/AAO-25; б) PIM-1/AAO-40.

*Таблица 4.26. Проницаемость и идеальная селективность композиционных мембран по воде при влажности сырьевого потока 70%*

Мембрана	PIM-1/AAO-25	PIM-1/AAO-40	PIM-1, объемная пленка, толщина 50 мкм [66]
Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·бар·ч)			
H <sub>2</sub> O	13784	19004	1589
N <sub>2</sub>	10	32	20,6
Селективность H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>			
H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	1378,4	595,8	62

Согласно рис. 4.33, с течением времени наблюдается существенное снижение проницаемости композиционных мембран по воде, что связано с эффектом физического старения полимера. Коэффициенты уменьшения проницаемости, выраженные в процентах от проницаемости свежеприготовленных мембран, приведены в таблице 4.27.

*Таблица 4.27. Коэффициенты снижения проницаемости композиционных мембран на основе полимера PIM-1.*

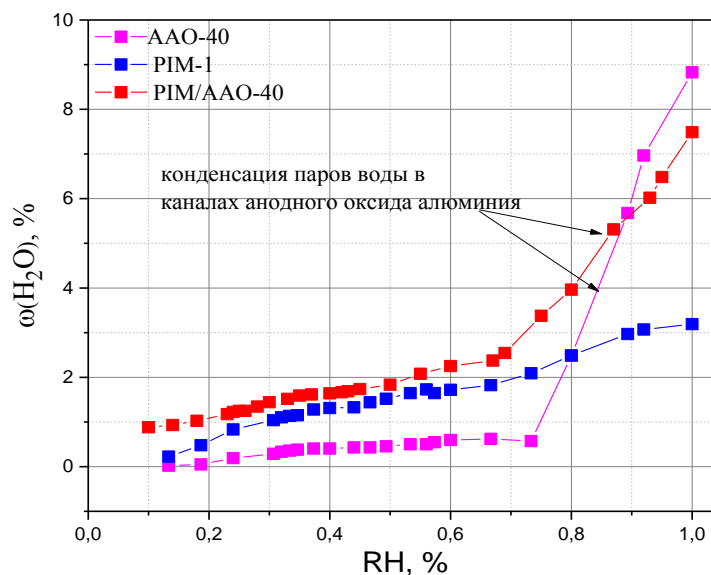
образец	Коэффициент снижения проницаемости при влажности 70%, %
PIM-1/AAO-25	-
PIM-1/AAO-25-2m	29,5
PIM-1/AAO-25-6m	77,4
PIM-1/AAO-25-6m-CH <sub>3</sub> OH	27,3
PIM-1/AAO-40	-
PIM-1/AAO-40-2m	47,1
PIM-1/AAO-40-6m	79,3
PIM-1/AAO-40-6m-CH <sub>3</sub> OH	19,7

В течение первых двух месяцев старения композиционные мембраны теряют 30-40% первоначальной проницаемости, а через 6 месяцев старения коэффициент снижения проницаемости достигает 77-79%, что свидетельствует об уплотнении селективных полимерных покрытий вследствие релаксации цепей в термодинамически равновесные конформации. По-видимому, потеря проницаемости полимера по воде во времени также ускоряется эффектом пространственного ограничения макромолекул в каналах анодного оксида (см. разд. 4.3.4.)

Активация селективных покрытий была проведена путем выдерживания мембран в метаноле в течение максимум 30 минут во избежание нарушения целостности покрытий. Согласно рис. 4.33, активация метанолом не позволяет достичь исходных значений проницаемости. Так, проницаемость активированных композиционных мембран PIM-1/AAO-25 и PIM-1/AAO-40 составляет 72,7 и 80% от исходных значений для свежеприготовленных мембран. Согласно расчетам, проведенным в работе [66], молекулы воды характеризуются отрицательным потенциалом пластификации по отношению к полимеру PIM-1 и транспорт воды реализуется за счет формирования молекулярных кластеров в микропустотах полимера. Возможно поэтому не удастся целиком восстановить исходные значения проницаемости по воде для композиционных мембран. Эффект пластификации и связанное с ним повышение сегментальной подвижности макромолекул, ярко выраженные при взаимодействии, например, молекул н-бутана с полимерными цепями, не реализуются в полной мере в случае паров воды.

Для более детального понимания процесса транспорта паров воды в композиционных мембранах PIM-1/AAO, были проведены измерения сорбционной емкости образца композиционной мембраны PIM-1/AAO-40, образца анодного оксида алюминия AAO-40, а также образца полимерной пленки PIM-1 методом пьезоэлектрического микровзвешивания в зависимости от парциального давления паров воды (влажности). Согласно полученным данным (рис. 4.34), в образце анодного оксида алюминия, начиная от влажности 70% наблюдается резкое увеличение сорбционной емкости, что может быть связано с капиллярной конденсацией паров воды в нанометровых каналах оксида (средний диаметр пор для образца AAO-40 составляет 36 нм). Образец полимерной пленки характеризуется максимальной сорбционной емкостью 3,2% в диапазоне влажности 70-100%, что свидетельствует о полном заполнении микропустот полимера кластерами молекул воды. Следует отметить, что форма изотермы сорбции, полученная в данной работе, отличается от изотермы, представленной в работе [66], согласно которой, начиная с влажности 70% наблюдается резкое повышение растворимости воды в полимере, что выражается в резком подъеме изотермы. В работе [66] была исследована сорбция воды на объемной пленке полимера толщиной 70 мкм, в то время как толщина пленки, исследуемой в данной работе, составляет не более 0,5 мкм. Насыщение тонкой пленки парами воды в диапазоне влажности 70-100% (формирование плато), по-видимому, связано с эффектом геометрического ограничения толщиной пленки, которое способствует снижению растворимости паров воды в полимере. Сорбционная емкость композиционной мембраны PIM-1/AAO-40 является результатом суммарного вклада сорбции на оксиде алюминия и полимере. Так, в диапазоне влажности 10-70%,

наблюдается постепенное заполнение молекулами воды сорбционных центров в полимере и каналах анодного оксида, затем, наблюдается резкое повышение сорбционной емкости, вызванное капиллярной конденсацией паров воды в порах оксида. Следует отметить, что для композиционной мембраны PIM-1/AAO-40 давление капиллярной конденсации несколько ниже такового для пористого суппорта AAO-40, что, по-видимому объясняется облегченной конденсацией в микропорах полимерного слоя.



**Рис. 4. 34.** Изотермы сорбции паров воды на образцах композиционной мембраны PIM-1/AAO-40, анодного оксида алюминия AAO-40 и полимерной пленки PIM-1.

Таким образом, композиционные мембраны на основе полимера PIM-1, геометрически ограниченного в каналах анодного оксида алюминия, проявляют относительно высокую проницаемость по отношению к парам воды, что позволяет достичь высоких значений селективности. Однако, значительным недостатком мембран является существенная потеря проницаемости во времени и невозможность восстановления проницаемости физически состаренных мембран до первоначальных значений.

## 5. 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  $H_2O/N_2 > 13000$ .
2. Установлены ключевые закономерности массопереноса в композиционных мембранах на основе оксида графена. Показано, что проницаемость мембран уменьшается в ряду:  $H_2O \gg CH_4 > H_2S > O_2 \sim N_2 > CO_2 > C_4H_{10}$ . 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 конденсирующимся 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  $C_4H_{10}/CH_4$  до 1400, при идеальной селективности  $C_4H_{10}/CH_4$  объемных мембран РМ-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.

## 6. Список литературы

1. Baker, R.W., Low, B.T. Gas separation membrane materials: A perspective. // *Macromolecules*. 2014. V.47. N.20. P.6999–7013.
2. George, G., Bhorla, N., AlHallaq, S., Abdala, A., Mittal, V. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. // *Separation and Purification Technology*. 2016. V.158. P.333–356.
3. 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.
4. Mukaddam, M., Litwiller, E., Pinnau, I. Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Nafion. // *Macromolecules*. 2016. V.49. N.1. P.280–286.
5. Yevlampieva, N.P., Bermeshev, M. V., Gubarev, A.S., Chapala, P.P., Antipov, M.A. Additive poly[3-(trimethylsilyl)tricyclononene-7]: Molecular properties and chain rigidity. // *Polymer Science Series A*. 2016. V.58. N.3. P.324–335.
6. Petukhov, D.I., Berekchiian, M.V., Pyatkov, E.S., Solntsev, K.A., Eliseev, A.A. Experimental and Theoretical Study of Enhanced Vapor Transport through Nanochannels of Anodic Alumina Membranes in a Capillary Condensation Regime. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. V.120. N.20. P.10982–10990.
7. Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., Schäfer, R. Zeolite membranes – state of their development and perspective. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. V.38. N.1. P.3–24.
8. Bushell, A.F., Attfield, M.P., Mason, C.R., Budd, P.M., Yampolskii, Y., Starannikova, L. et al. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8. // *Journal of Membrane Science*. 2013. V.427. P.48–62.
9. Ha, H., Park, J., Ha, K., Freeman, B.D., Ellison, C.J. Synthesis and gas permeability of highly elastic poly(dimethylsiloxane)/graphene oxide composite elastomers using telechelic polymers. // *Polymer*. 2016. V.93. P.53–60.
10. Ha, H., Park, J., Ando, S., Kim, C.B., Nagai, K., Freeman, B.D. et al. Gas permeation and selectivity of poly(dimethylsiloxane)/graphene oxide composite elastomer membranes. // *Journal of Membrane Science*. 2016. V.518. P.131–140.
11. Uchytel, P., Petrickovic, R., Thomas, S., Seidel-Morgenstern, A. Influence of capillary condensation effects on mass transport through porous membranes. // *Separation and Purification Technology*. 2003. V.33. N.3. P.273–281.
12. 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.
13. 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.
  14. Nair, R.R., Wu, H.A., Jayaram, P.N., Grigorieva, I. V., Geim, A.K. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. // *Science*. 2012. V.335. N.6067. P.442-444.
  15. Uhlhorn, R.J.R., Burggraaf, A.J. Gas Separations with Inorganic Membranes // In: Bhave RR (ed). *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications*. Dordrecht: Springer Netherlands; 1991. pp. 155–176.
  16. 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.
  17. Choi, J.-G., Do, D.D., Do, H.D. Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001. V.40. N.19. P.4005–4031.
  18. Keizer, K., Uhlhorn, R.J.R., Vuren, R.J. van., Burggraaf, A.J. Gas separation mechanisms in microporous modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes. // *Journal of Membrane Science*. 1988. V.39. N.3. P.285–300.
  19. Kameyama, T., Dokiya, M., Fukuda, K., Kotera, Y. Differential Permeation of Hydrogen Sulfide through a Microporous Vycor-Type Glass Membrane in the Separation System of Hydrogen and Hydrogen Sulfide. // *Separation Science and Technology*. 1979. V.14. N.10. P.953–957.
  20. Gilliland, E.R., Baddour, R.F., Perkinson, G.P., Sladek, K.J. Diffusion on Surfaces. I. Effect of Concentration on the Diffusivity of Physically Adsorbed Gases. // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1974. V.13. N.2. P.95–100.
  21. Sladek, K.J., Gilliland, E.R., Baddour, R.F. Diffusion on Surfaces. II. Correlation of Diffusivities of Physically and Chemically Adsorbed Species. // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1974. V.13. N.2. P.100–105.
  22. Evans, R., Marconi, U.M.B., Tarazona, P. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1986. V.82. N.10. P.1763–1787.



23. Uchytíl, P., Petrickovic, R., Seidel-Morgenstern, A. Study of capillary condensation of butane in a Vycor glass membrane. // *Journal of Membrane Science*. 2005. V.264. N.1–2. P.27–36.
24. Fisher, L.R., Gamble, R.A., Middlehurst, J. The Kelvin equation and the capillary condensation of water. // *Nature*. 1981. V.290. P.575-576.
25. Lee, K.-H., Hwang, S.-T. The transport of condensible vapors through a microporous vycor glass membrane. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1986. V.110. N.2. P.544–555.
26. Rhim, H., Hwang, S. Transport of capillary condensate. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975. V.52. N.1. P.174–181.
27. Lian, B., De Luca, S., You, Y., Alwarappan, S., Yoshimura, M., Sahajwalla, V. et al. Extraordinary water adsorption characteristics of graphene oxide. // *Chemical Science*. 2018. V.9. N.22. P.5106–5111.
28. Yeow, J.T.W., She, J.P.M. Capacitive Humidity Sensing using Carbon Nanotube Enabled Capillary Condensation. // In: *Sensors*; IEEE. 2006. pp. 439–443.
29. Alentiev, A.Y., Yampolskii, Y.. Meares equation and the role of cohesion energy density in diffusion in polymers. // *Journal of Membrane Science*. 2002. V.206. N.1. P.291–306.
30. Krishna, R. Problems and pitfalls in the use of the fick formulation for intraparticle diffusion. // *Chemical Engineering Science*. 1993. V.48. N.5. P.845–861.
31. Feng, H. Modeling of vapor sorption in glassy polymers using a new dual mode sorption model based on multilayer sorption theory. // *Polymer*. 2007. V.48. N.10. P.2988–3002.
32. Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D. et al. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. // *Chemistry of Materials*. 2006. V.18. N.11. P.2740–2749.
33. Hsiao, M.C., Ma, C.M., Chiang, J.C., Ho, K.K., Chou, T.-Y., Xie, X. et al. Thermally conductive and electrically insulating epoxy nanocomposites with thermally reduced graphene oxide–silica hybrid nanosheets. // *Nanoscale*. 2013. V.5. N.13. P.5863–5871.
34. Liu, R., Gong, T., Zhang, K., Lee, C. Graphene oxide papers with high water adsorption capacity for air dehumidification. // *Scientific Reports*. 2017. V.7. N.1. P.9761.
35. Brodie, B.C. XIII. On the atomic weight of graphite. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* . 1859. V.149. P.249–259.
36. Hummers, W.S., Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. // *Journal of the American Chemical Society*. 1958. V.80. N.6. P.1339.
37. Ma, J., Ping, D., Dong, X. Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review. // *Membranes*. 2017. V.7. N.3. article number 52.
38. 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.
39. Talyzin, A., Mercier, G., Klechikov, A., Hedenström, M., Johnels, D., Wei, D. et al. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials. // *Carbon*. 2017. V.115. P.430–440.
  40. Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H.-M., Ren, W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. // *Nature Communications*. 2018. V.9. N.1. article number: 145.
  41. 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.
  42. Zhang, Y., Chung, T.-S. Graphene oxide membranes for nanofiltration. // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2017. V.16. P.9–15.
  43. Chong, J.Y., Wang, B., Li, K. Graphene oxide membranes in fluid separations. // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2016. V.12. P.98–105.
  44. Yuan, Y., Gao, X., Wei, Y., Wang, X., Wang, J., Zhang, Y. et al. Enhanced desalination performance of carboxyl functionalized graphene oxide nanofiltration membranes. // *Desalination*. 2017. V.405. P.29–39.
  45. Tang, Y.P., Paul, D.R., Chung, T.S. Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of ethanol. // *Journal of Membrane Science*. 2014. V.458. P.199–208.
  46. Nandy K., Palmery N. J., Burke C.M., An Z., Nguyen S.T., Putz K.W., Brinson L.C. Stop Motion Animation Reveals Formation Mechanism of Hierarchical Structure in Graphene Oxide Papers. // *Advanced Materials Interfaces*. 2016. V.3. N.6. P.1500666.
  47. Zhou, F., Tien, H.N., Xu, W.L., Chen, J.-T., Liu, Q., Hicks, E. et al. Ultrathin graphene oxide-based hollow fiber membranes with brush-like CO<sub>2</sub>-philic agent for highly efficient CO<sub>2</sub> capture. // *Nature Communications*. 2017. V.8. N.1. article number 2107.
  48. Tsou, C.-H., An, Q.-F., Lo, S.-C., De Guzman, M., Hung, W.-S., Hu, C.-C. et al. Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration // *Journal of Membrane Science*. 2015. V. 477. P. 93-100
  49. 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. 95-98.
  50. Kim, H.W., Yoon, H.W., Yoon, S.-M., Yoo, B.M., Ahn, B.K., Cho, Y.H. et al. Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes. // *Science*. 2013. V.342. N.6154. P.91–95.
  51. Qi, B., He, X., Zeng, G., Pan, Y., Li, G., Liu, G. et al. Strict molecular sieving over

- electrodeposited 2D-interspacing-narrowed graphene oxide membranes. // *Nature Communications*. 2017. V.8. N.1. article number: 825.
52. Zheng, S., Tu, Q., Urban, J.J., Li, S., Mi, B. Swelling of Graphene Oxide Membranes in Aqueous Solution: Characterization of Interlayer Spacing and Insight into Water Transport Mechanisms. // *ACS Nano*. 2017. V.11. N.6. P.6440–6450.
  53. Rezania, B., Severin, N., Talyzin, A. V., Rabe, J.P. Hydration of Bilayered Graphene Oxide. // *Nano Letters*. 2014. V.14. N.7. P.3993–3998.
  54. Chong, J.Y., Wang, B., Li, K. Water transport through graphene oxide membranes: the roles of driving forces. // *Chemical Communications*. 2018. V.54. N.20. P.2554–2557.
  55. Han, Y., Jiang, Y., Gao, C. High-Flux Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Intercalated by Carbon Nanotubes. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V.7. N.15. P.8147–8155.
  56. Huang, H., Song, Z., Wei, N., Shi, L., Mao, Y., Ying, Y. et al. Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes. // *Nature Communications*. 2013. V.4. article number: 2979.
  57. Hung, W.-S., Tsou, C.-H., De Guzman, M., An, Q.-F., Liu, Y.-L., Zhang, Y.-M. et al. Cross-Linking with Diamine Monomers To Prepare Composite Graphene Oxide-Framework Membranes with Varying d-Spacing. // *Chemistry of Materials*. 2014. V.26. N.9. P.2983–2990.
  58. Liu, T., Yang, B., Graham, N., Yu, W., Sun, K. Trivalent metal cation cross-linked graphene oxide membranes for NOM removal in water treatment. // *Journal of Membrane Science*. 2017. V.542. P.31–40.
  59. Park, S., Lee, K.-S., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S. Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking. // *ACS Nano*. 2008. V.2. N.3. P.572–578.
  60. Budd, P.M., Elabas, E.S., Ghanem, B.S., Makhseed, S., McKeown, N.B., Msayib, K.J. et al. Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity. // *Advanced Materials*. 2004. V.16. N.5. P.456–459.
  61. Du, N., Song, J., Robertson, G.P., Pinnau, I., Guiver, M.D. Linear High Molecular Weight Ladder Polymer via Fast Polycondensation of 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindane with 1,4-Dicyanotetrafluorobenzene. // *Macromolecular Rapid Communications*. 2008. V.29. N.10. P.783–788.
  62. Thomas, S., Pinnau, I., Du, N., Guiver, M.D. Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1). // *Journal of Membrane Science*. 2009. V.333. N.1–2. P.125–131.

63. Staiger, C.L., Pas, S.J., Hill, A.J., Cornelius, C.J. Gas Separation, Free Volume Distribution, and Physical Aging of a Highly Microporous Spirobisindane Polymer. // *Chemistry of Materials*. 2008. V.20. N.8. P.2606–2608.
64. Chaukura, N. Interaction of a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) with Penetrants. // *American Journal of Applied Chemistry*. 2015. V.3. N.3. P.139-146.
65. Yampolskii, Y., Alentiev, A., Bondarenko, G., Kostina, Y., Heuchel, M. Intermolecular Interactions: New Way to Govern Transport Properties of Membrane Materials. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. V.49. N.23. P.12031–12037.
66. Scholes, C.A., Jin, J., Stevens, G.W., Kentish, S.E. Competitive permeation of gas and water vapour in high free volume polymeric membranes. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2015. V.53. N.10. P.719–728.
67. Adymkanov, S. V., Yampol'skii, Y.P., Polyakov, A.M., Budd, P.M., Reynolds, K.J., McKeown, N.B. et al. Pervaporation of alcohols through highly permeable PIM-1 polymer films. // *Polymer Science Series A*. 2008. V.50. N.4. P.444–450.
68. Gorgojo, P., Karan, S., Wong, H.C., Jimenez-Solomon, M.F., Cabral, J.T., Livingston, A.G. Ultrathin Polymer Films with Intrinsic Microporosity: Anomalous Solvent Permeation and High Flux Membranes. // *Advanced Functional Materials*. 2014. V.24. N.30. P.4729–4737.
69. Marsh, N., Tocci, E., De Lorenzo, L., Jansen, J.C., Bernardo, P., Bazzarelli, F. et al. Intrinsic Microporosity Polymers (tb-pims) Membrane of New Generation: Molecular Modelling and Permeation Properties. // *Procedia Engineering*. 2012. V.44. P.113–115.
70. Swaidan, R., Ghanem, B., Litwiller, E., Pinnau, I. Physical Aging, Plasticization and Their Effects on Gas Permeation in “Rigid” Polymers of Intrinsic Microporosity. // *Macromolecules*. 2015. V.48. N.18. P.6553–6561.
71. Swaidan, R., Ghanem, B.S., Litwiller, E., Pinnau, I. Pure- and mixed-gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation properties of PIM-1 and an amidoxime-functionalized PIM-1. // *Journal of Membrane Science*. 2014. V.457. P.95–102.
72. Yanaranop, P., Santoso, B., Etzion, R., Jin, J. Facile conversion of nitrile to amide on polymers of intrinsic microporosity (PIM-1). // *Polymer*. 2016. V.98. P.244–251.
73. Khan, M.M., Bengtson, G., Shishatskiy, S., Gacal, B.N., Mushfequr Rahman, M., Neumann, S. et al. Cross-linking of Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) via nitrene reaction and its effect on gas transport property. // *European Polymer Journal*. 2013. V.49. N.12. P.4157–4166.
74. Song, Q., Cao, S., Zavala-Rivera, P., Ping Lu, L., Li, W., Ji, Y. et al. Photo-oxidative enhancement of polymeric molecular sieve membranes. // *Nature Communications*. 2013. V.4. article number: 1918.

75. Chapala, P.P., Bermeshev, M. V., Starannikova, L.E., Shantarovich, V.P., Gavrilova, N.N., Yampolskii, Y.P. et al. Gas-transport properties of novel composites based on addition poly(3-trimethylsilyl-tricyclononene-7) and substituted cyclodextrines. // *Polymer Composites*. 2015. V.36. N.6. P.1029–1038.
76. Gringolts, M., Bermeshev, M., Yampolskii, Y., Starannikova, L., Shantarovich, V., Finkelshtein, E. New High Permeable Addition Poly(tricyclononenes) with Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Side Groups. Synthesis, Gas Permeation Parameters, and Free Volume. // *Macromolecules*. 2010. V.43. N.17. P.7165–7172.
77. Chapala, P.P., Bermeshev, M. V., Starannikova, L.E., Belov, N.A., Ryzhikh, V.E., Shantarovich, V.P. et al. A Novel, Highly Gas-Permeable Polymer Representing a New Class of Silicon-Containing Polynorbornenes As Efficient Membrane Materials. // *Macromolecules*. 2015. V.48. N.22. P.8055–8061.
78. Pinnau, I., He, Z. Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation. // *Journal of Membrane Science*. 2004. V.244. N.1–2. P.227–233.
79. Raharjo, R.D., Freeman, B.D., Paul, D.R., Sarti, G.C., Sanders, E.S. Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane). // *Journal of Membrane Science*. 2007. V.306. N.1–2. P.75–92.
80. Pian, C., Shen, J., Liu, G., Liu, Z., Jin, W. Ceramic hollow fiber-supported PDMS composite membranes for oxygen enrichment from air. // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2016. V.11. N.3. P.460–466.
81. Müller, N., Handge, U.A., Abetz, V. Physical ageing and lifetime prediction of polymer membranes for gas separation processes. // *Journal of Membrane Science*. 2016. V.516. P.33–46.
82. Tiwari, R.R., Jin, J., Freeman, B.D., Paul, D.R. Physical aging, CO<sub>2</sub> sorption and plasticization in thin films of polymer with intrinsic microporosity (PIM-1). // *Journal of Membrane Science*. 2017. V.537. P.362–371.
83. Rowe, B.W., Freeman, B.D., Paul, D.R. Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability. // *Polymer*. 2009. V.50. N.23. P.5565–5575.
84. Cui, L., Qiu, W., Paul, D.R., Koros, W.J. Responses of 6FDA-based polyimide thin membranes to CO<sub>2</sub> exposure and physical aging as monitored by gas permeability. // *Polymer*. 2011. V.52. N.24. P.5528–5537.
85. Cui, L., Qiu, W., Paul, D.R., Koros, W.J. Physical aging of 6FDA-based polyimide membranes monitored by gas permeability. // *Polymer*. 2011. V.52. N.15. P.3374–3380.
86. Bernardo, P., Bazzarelli, F., Tasselli, F., Clarizia, G., Mason, C.R., Maynard-Atem, L. et al.

- Effect of physical aging on the gas transport and sorption in PIM-1 membranes. // *Polymer*. 2017. V.113. P.283–294.
87. McDermott, A.G., Budd, P.M., McKeown, N.B., Colina, C.M., Runt, J. Physical aging of polymers of intrinsic microporosity: a SAXS/WAXS study. // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V.2. N.30. P.11742–11752.
88. Bachman, J.E., Smith, Z.P., Li, T., Xu, T., Long, J.R. Enhanced ethylene separation and plasticization resistance in polymer membranes incorporating metal-organic framework nanocrystals. // *Nat Mater*. 2016. V.15. P.845-849.
89. А.Л. Вольтинский, А.Ю. Ярышева, Е.Г. Рухля, Л.М. Ярышева, Н.Ф.Б. Особенности структуры и свойств растворов, расплавов и твердых полимеров в ограниченных нанометровых объемах. // *Успехи Химии*. 2014. V.83. N.11. P.1003–1026.
90. Isaacson, S.G., Lionti, K., Volksen, W., Magbitang, T.P., Matsuda, Y., Dauskardt, R.H. et al. Fundamental limits of material toughening in molecularly confined polymers. // *Nature Materials*. 2015. V.15. P.294–299.
91. Yu, G., Cho, W., Shin, K. Polymers in Nanotubes BT - Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes. // In: Dunne LJ, Manos G (eds). Dordrecht: Springer Netherlands; 2010. pp. 101–119.
92. Eastman, S.A., Kim, S., Page, K.A., Rowe, B.W., Kang, S., Soles, C.L. et al. Effect of Confinement on Structure, Water Solubility, and Water Transport in Nafion Thin Films. // *Macromolecules*. 2012. V.45. N.19. P.7920–7930.
93. Steinhart, M., Wendorff, J.H., Greiner, A., Wehrspohn, R.B., Nielsch, K., Schilling, J. et al. Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates. // *Science*. 2002. V.296. N.5575. P.1997.
94. Buttersack, C., Rudolph, H., Mahrholz, J., Buchholz, K. High Specific Interaction of Polymers with the Pores of Hydrophobic Zeolites. // *Langmuir*. 1996. V.12. N.13. P.3101–3106.
95. Shin, K., Obukhov, S., Chen, J.-T., Huh, J., Hwang, Y., Mok, S. et al. Enhanced mobility of confined polymers. // *Nature Materials*. 2007. V.6. P.961-965.
96. Krutyeva, M., Wischniewski, A., Richter, D. Polymer dynamics in nanoconfinement: Interfaces and interphases. // *EPJ Web of Conferences*. 2015. V.83.
97. Dishari, S.K., Hickner, M.A. Antiplasticization and Water Uptake of Nafion Thin Films. // *ACS Macro Letters*. 2012. V.1. N.2. P.291–295.
98. Li, Y., Chung, T.-S., Cao, C., Kulprathipanja, S. The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. // *Journal of Membrane Science*. 2005. V.260. N.1. P.45–55.

99. Yuan, B., Sun, H., Wang, T., Xu, Y., Li, P., Kong, Y. et al. Propylene/propane permeation properties of ethyl cellulose (EC) mixed matrix membranes fabricated by incorporation of nanoporous graphene nanosheets. // *Scientific Reports*. 2016. V.6. P.28509.
100. 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.
101. Krutyeva, M., Wischniewski, A., Monkenbusch, M., Willner, L., Maiz, J., Mijangos, C. et al. Effect of Nanoconfinement on Polymer Dynamics: Surface Layers and Interphases. // *Physical Review Letters*. 2013. V.110. N.10. P.108303.
102. Masuda, H., Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. // *Science*. 1995. V.268. N.5216. P.1466-1468.
103. Romero, V., Vega, V., García, J., Zierold, R., Nielsch, K., Prida, V.M. et al. Changes in Morphology and Ionic Transport Induced by ALD SiO<sub>2</sub> Coating of Nanoporous Alumina Membranes. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. V.5. N.9. P.3556–3564.
104. Petukhov, D.I., Napolskii, K.S., Eliseev, A. A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels. // *Nanotechnology*. 2012. V.23. N.33. P.335601.
105. Roslyakov, I. V., Gordeeva, E.O., Napolskii, K.S. Role of Electrode Reaction Kinetics in Self-Ordering of Porous Anodic Alumina. // *Electrochimica Acta*. 2017. V.241. P.362–369.
106. Petukhov, D.I., Eliseev, A.A. Gas permeation through nanoporous membranes in the transitional flow region. // *Nanotechnology*. 2016. V.27. N.8. P.85707.
107. Li, J., Papadopoulos, C., Xu, J. Nanoelectronics: Growing Y-junction carbon nanotubes. // *Nature*. 1999. V.402. N.6759. P.253–254.
108. Петухов Д.И. Влияние микроструктуры на процессы массопереноса в мембранах анодного оксида алюминия. // дисс. канд. хим. наук. Москва. 2013. 176 стр.
109. Lillo, M., Losic, D. Pore opening detection for controlled dissolution of barrier oxide layer and fabrication of nanoporous alumina with through-hole morphology. // *Journal of Membrane Science*. 2009. V.327. N.1. P.11–17.
110. 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.
111. Gupta, B.K., Kedawat, G., Kumar, P., Rafiee, M.A., Tyagi, P., Srivastava, R. et al. An n-type, new emerging luminescent polybenzodioxane polymer for application in solution-processed green emitting OLEDs. // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. V.3. N.11. P.2568–2574.

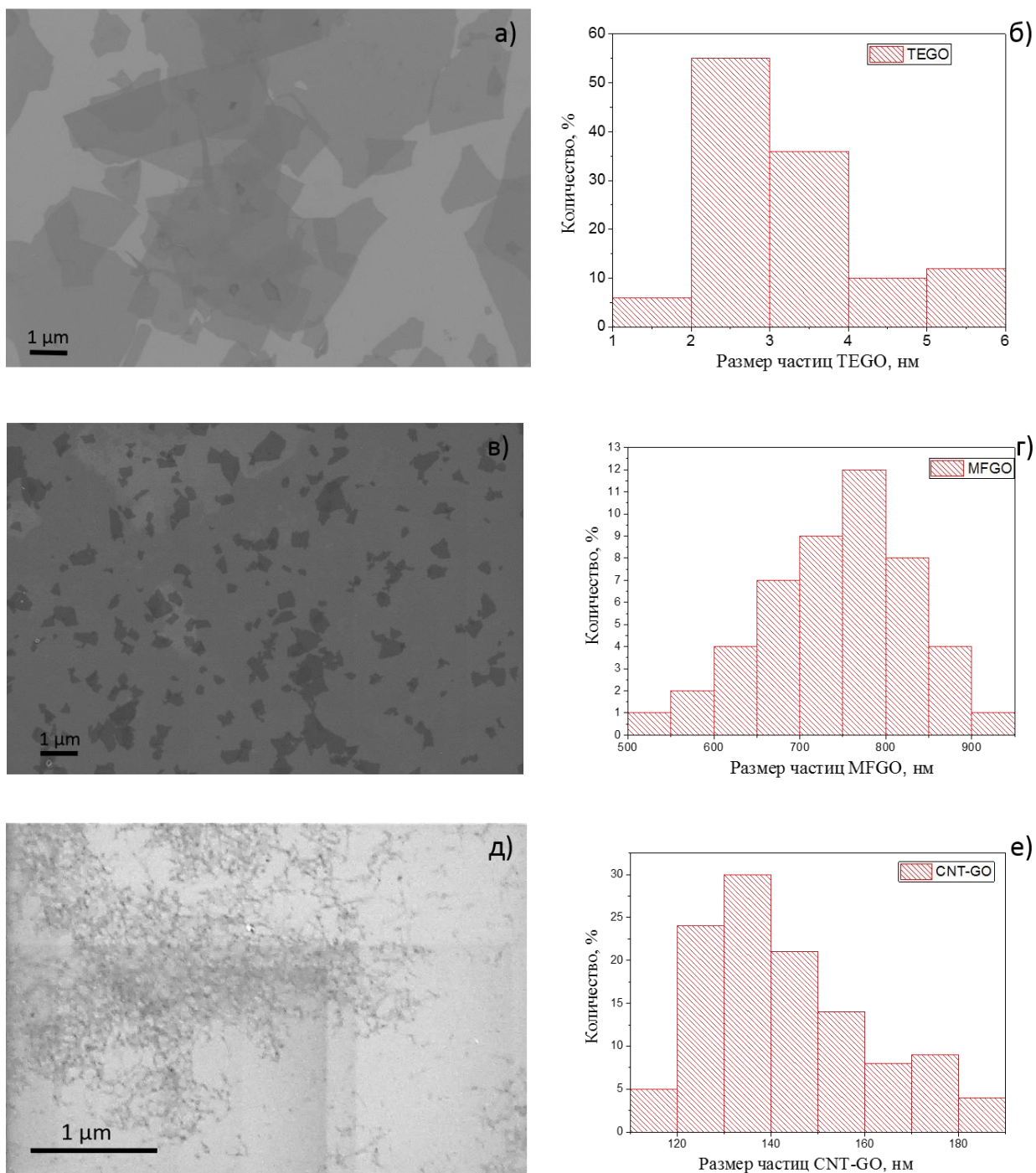
112. Lira, H. de L., Paterson, R. New and modified anodic alumina membranes: Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes. // *Journal of Membrane Science*. 2002. V.206. N.1–2. P.375–387.
113. Jung, I., Vaupel, M., Pelton, M., Piner, R., Dikin, D.A., Stankovich, S. et al. Characterization of Thermally Reduced Graphene Oxide by Imaging Ellipsometry. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V.112. N.23. P.8499–8506.
114. 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.
115. 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.
116. Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R.D., An, S.J., Li, X. et al. Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. // *Nano Letters*. 2009. V.9. N.4. P.1593–1597.
117. Jiao, S., Xu, Z. Selective Gas Diffusion in Graphene Oxides Membranes: A Molecular Dynamics Simulations Study. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V.7. N.17. P.9052–9059.
118. Eliseev, A.A., Kumskov, A.S., Falaleev, N.S., Zhigalina, V.G., Eliseev, A.A., Mitrofanov, A.A. et al. Mass Transport through Defects in Graphene Layers. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. V.121. N.42. P.23669–23675.
119. Sekimoto, Y., Ohtani, R., Nakamura, M., Koinuma, M., Lindoy, L.F., Hayami, S. Tuneable pressure effects in graphene oxide layers. // *Scientific Reports*. 2017. V.7. N.1. P.12159.
120. Yi, H., Zhen, X., Chao, G. Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification. // *Advanced Functional Materials*. 2013. V.23. N.29. P.3693–3700.
121. Wei, Y., Zhang, Y., Gao, X., Yuan, Y., Su, B., Gao, C. Declining flux and narrowing nanochannels under wrinkles of compacted graphene oxide nanofiltration membranes. // *Carbon*. 2016. V.108. P.568–575.
122. Chong, J.Y., Wang, B., Mattevi, C., Li, K. Dynamic microstructure of graphene oxide membranes and the permeation flux. // *Journal of Membrane Science*. 2018. V.549. P.385–392.
123. Eliseev, A.A., Petukhov, D.I., Buldakov, D.A., Ivanov, R.P., Napolskii, K.S., Lukashin, A. V. et al. Morphological modification of the surface of polymers by the replication of the structure of anodic aluminum oxide. // *JETP Letters*. 2010. V.92. N.7. P.453–456.
124. Steinhart, M. Nanoröhrchen durch Benetzung poröser Template. // *Diss. zur Grades Doctor*



- Rerum Naturalen, Marburg 2003. pp. 102.
125. Brochard-Wyart, F., Raphael, E. Scaling theory of molten polymers in small pores. // *Macromolecules*. 1990. V.23. N.8. P.2276–2280.
  126. Steinhart, M. Supramolecular Organization of Polymeric Materials in Nanoporous Hard Templates BT. // In: Shimizu T. (eds) *Self-Assembled Nanomaterials II. Advances in Polymer Science*. Springer: Berlin, Heidelberg; 2008. pp. 123–187.
  127. Harms, S., Rätzke, K., Faupel, F., Chaukura, N., Budd, P.M., Egger, W. et al. Aging and Free Volume in a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1). // *The Journal of Adhesion*. 2012. V.88. N.7. P.608–619.
  128. Breck, D.V. *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use*. New York: John Wiley and Sons; 1974. pp. 771.
  129. Mushardt, H., Müller, M., Shishatskiy, S., Wind, J., Brinkmann, T. Detailed Investigation of Separation Performance of a MMM for Removal of Higher Hydrocarbons under Varying Operating Conditions. // *Membranes*. 2016. V.6. N.1. P.1-16.
  130. Mason, C.R., Maynard-Atem, L., Heard, K.W.J., Satilmis, B., Budd, P.M., Friess, K. et al. Enhancement of CO<sub>2</sub> Affinity in a Polymer of Intrinsic Microporosity by Amine Modification. // *Macromolecules*. 2014. V.47. N.3. P.1021–1029.
  131. Li, F.Y., Xiao, Y., Chung, T.-S., Kawi, S. High-Performance Thermally Self-Cross-Linked Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) Membranes for Energy Development. // *Macromolecules*. 2012. V.45. N.3. P.1427–1437.
  132. 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.
  133. 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.
  134. Alaslai, N.Y. *Gas Sorption, Diffusion and Permeation in a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-7)*. // PhD. Thesis. KAUST University 2013. pp. 221.
  135. Shengzhou, L., Feng, W., Tianlu, C. Synthesis of Poly(ether ether ketone)s with High Content of Sodium Sulfonate Groups as Gas Dehumidification Membrane Materials. // *Macromolecular Rapid Communications*. 2001. V.22. N.8. P. 579–582.
  136. Koziara, B. *Thin sulfonated poly(ether ether ketone) films for the dehydration of compressed carbon dioxide*. // PhD. Thesis. University of Twente. 2015. pp. 184.

## Приложение I

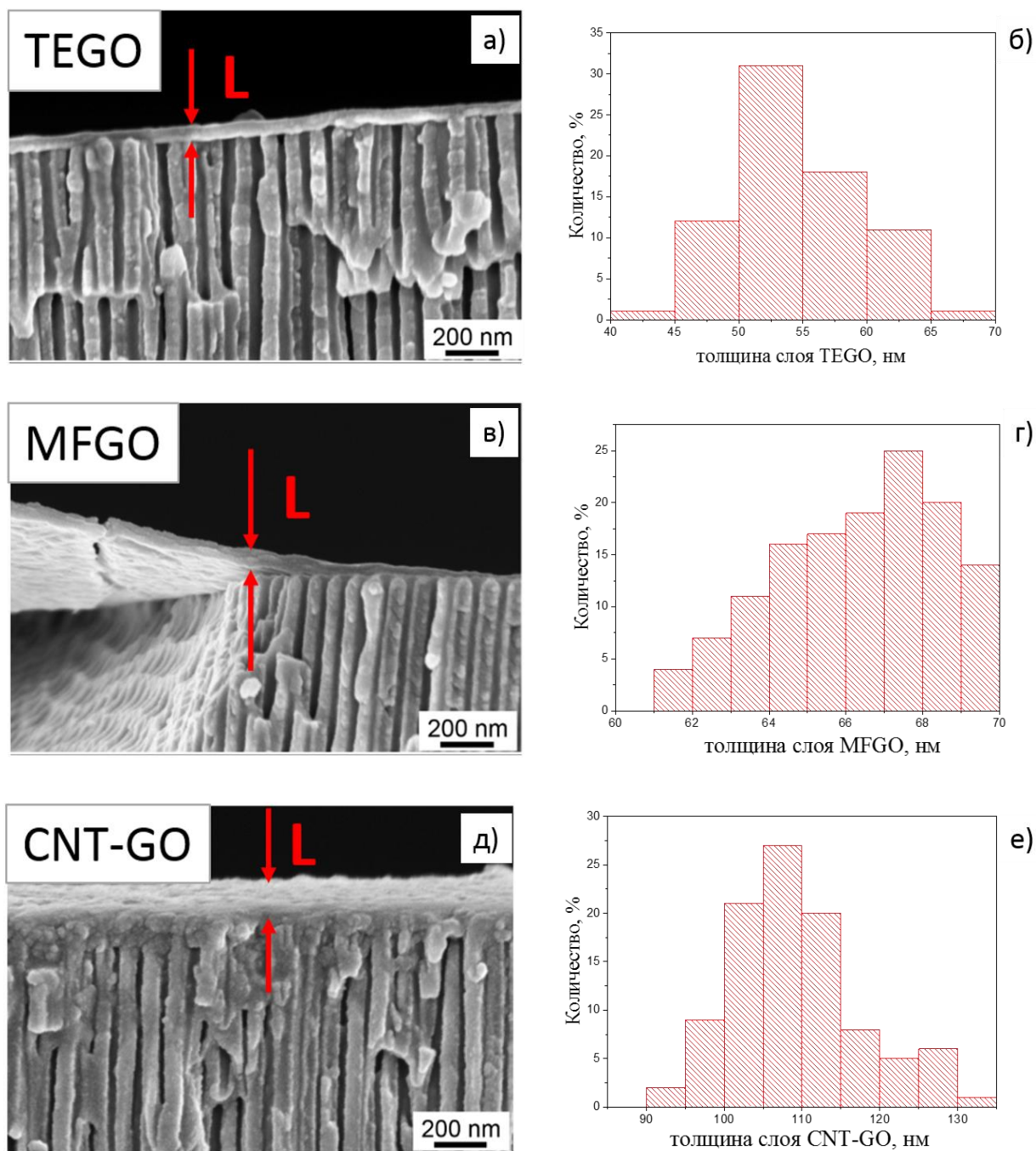
### Размер частиц оксида графена



**Рис. 1.** Микрофотографии частиц оксида графена и распределение частиц по размерам: а), б) наноллисты оксида графена (TEGO), полученные окислением терморасширенного графита; в), г) наноллисты оксида графена (MFGO), полученные окислением среднечешуйчатого графита; д), е) наноленты CNT-GO, полученные окислением одностенных углеродных нанотрубок.

## Приложение II

### Толщина селективных слоев на основе оксида графена



**Рис. 2.** Микрофотографии и распределение по толщине для селективных слоев на основе: а), б) нанолитов оксида графена (TEGO), полученных окислением терморасширенного графита; в), г) нанолитов оксида графена (MFGO), полученных окислением среднечешуйчатого графита; д), е) нанолит CNT-GO, полученных окислением одностенных углеродных нанотрубок.