

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Гурьянов Константин Евгеньевич**

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДА  
ГРАФЕНА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ  
СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ЕГО ОСНОВЕ**

1.4.15 – Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель**

– **Елисеев Андрей Анатольевич**  
*кандидат химических наук*

**Официальные оппоненты**

– **Чумакова Наталья Анатольевна**  
*доктор химических наук, Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, главный научный сотрудник.*

**Клямкин Семён Нисонович**  
*доктор химических наук, доцент, МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра химической технологии и новых материалов, профессор.*

**Ярославцев Андрей Борисович**  
*доктор химических наук, профессор, академик РАН, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, лаборатория ионики функциональных материалов, заведующий лабораторией.*

Защита диссертации состоится «8» ноября 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.0.14.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: GurianovKE@yandex.ru (Гурьянов К.Е., соискатель), ea\_eg@mail.ru (Ерёмина Е.А., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:

<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3120>

Автореферат разослан «7» октября 2024 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Е.А. Ерёмина

## Общая характеристика работы

Процессы разделения газов и жидких смесей находят широкое применение в различных сферах человеческой деятельности. При этом особая роль отводится воде, как одному из основных загрязняющих компонентов газов и основному компоненту растворов или дисперсий. В качестве примеров процессов разделения с обогащением или обеднением смесей по воде можно привести такие важные технологические процессы как концентрирование, осушение газов (включая природный газ), увлажнение газов (в жилых зданиях и на производствах), обессоливание воды и дистилляция. В промышленности для решения данных задач применяют рефрижераторные, адсорбционные и абсорбционные (разделение газов) и ректификационные (очистка воды) методы. Существенным недостатком данных технологий является их высокая энергоёмкость, связанная с необходимостью испарения воды или регенерации сорбентов. Немаловажным оказываются и габариты тепло- и массообменных устройств. С 50-60-х годов прошлого века активно развивается и внедряется технология мембранного разделения. Её главными преимуществами, по сравнению с традиционными методами разделения, является низкая энергозатратность, простота эксплуатации и значительно меньшие габариты установок. К настоящему моменту мембранные технологии обширно используются в процессах очистки и опреснения воды (обратный осмос, дистилляция, первапорация), газоразделения (осушение природного газа, выделение гелия), водородной энергетике, в медицине (гемодиализ). В подавляющем большинстве случаев, для осуществления мембранных процессов используются полимерные мембраны, серьезными ограничениями которых является низкая термическая и химическая устойчивость, а также пластификация в процессе эксплуатации. Кроме того, предельные производительности и селективности полимерных мембран оказываются обратно пропорциональны друг другу, что хорошо иллюстрируется на диаграммах Робсона. Согласно общепринятой концепции, использование мембранных технологий для концентрирования растворов или осушения газов возможно при достижении селективности (по отношению к ионам или компонентам газовых смесей) не менее 200, что ограничивает предельную проницаемость полимерных мембран по воде значениями порядка  $1 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  Па<sup>-1</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>. В связи с этим, исследование и разработка принципиально нового семейства мембранных материалов, обладающих превосходящими параметрами производительности и селективности, является **актуальным** направлением материаловедения.

Значительный импульс в этом направлении был получен в 2004 году после открытия *А. Геймом* и *К. Новоселовым* уникальных свойств графена. Начиная с этого времени графен и его производные (оксид графена, восстановленный оксид графена) нашли широкое применение в различных сферах: от материалов электродов и сенсоров, до композитов и транзисторов. В технологии мембранного разделения бурный рост исследований начался после открытия колоссальной водопроницаемости мембран на основе оксида графена. В 2020 году была впервые открыта секция, посвященная двумерным (и одномерным) мембранам на основной конференции в области неорганических

мембранных материалов (ICIM-16). К настоящему моменту уже исследован обширный класс квазидвумерных соединений, включающих графен и его производные, MXene (слоистые карбиды переходных металлов), слоистые диалкогениды переходных металлов, слоистые цеолиты, слоистые металлорганические и ковалентные органические каркасы, слоистые двойные гидроксиды. Среди описанных двумерных соединений особое внимание привлекают мембраны на основе оксида графена. Во многом это связано с его «пионерской» ролью в качестве мембранного материала, относительной простотой синтеза и уникальной химической структурой.

Транспортные характеристики мембран на основе оксида графена определяются дефектностью углеродного скелета (точечные дефекты), а также доступным для транспорта пространством (межплоскостным расстоянием). Последнее напрямую определяет проницаемость и эффективность мембран. Эта тенденция справедлива как для разделения паров и газов, так и для жидкостей. Отличительной особенностью мембран на основе оксида графена является их «набухание» (значительное изменение межплоскостного расстояния) в процессе поглощения и переноса молекул воды или других органических молекул. При равновесии с парами воды межплоскостное расстояние в оксиде графена может изменяться в пределах от  $\sim 7,5 \text{ \AA}$  до  $\sim 11,5 \text{ \AA}$  при изменении относительной влажности от 0% до 100%. Такое увеличение межплоскостного расстояния не только повышает производительность мембраны по парам воды, но и увеличивает их селективность. В свою очередь дальнейшее набухание (до более, чем  $> 14 \text{ \AA}$ ) при контакте с жидкой водой напротив уменьшает селективность мембраны и может даже привести к её разрушению. Для стабилизации межслоевого пространства используются различные подходы, связанные с химической «сшивкой» наноллистов, внедрением катионов металлов и углеродных наночастиц, физическим ограничением объема мембраны внешним давлением или фиксацией в эпоксидных смолах.

Помимо самого оксида графена, интерес для процессов разделения вызывает и его восстановленная форма. Считается, что восстановленный оксид графена может проявлять свойства молекулярного сита, определяя высокую селективность транспорта малых молекул по отношению к молекулам большого размера. Этот эффект может быть использован как для «отсеивания» молекул газов, так и для ультрафильтрации ионов и макромолекул. Степень окисленности/восстановленности оксида графена определяют по соотношению атомов углерода к атомам кислорода в слое. Условная граница между окисленной и восстановленной формами оксида графена проходит в области соотношений  $C/O \approx 2.5-3$ . Процесс восстановления оксида графена связан с элиминированием функциональных групп с поверхности наноллистов при физическом (температура, свет, микроволновое излучение), химическом и электрохимическом воздействиях. Используя различные подходы, а также условия протекания реакции восстановления оксида графена, можно направленно изменять количество функциональных групп на поверхности наноллистов, а также межплоскостное расстояние.

Несмотря на огромное количество статей, посвященных использованию оксида графена и его производных в качестве мембран для различных процессов разделения, их авторы не уделяют должного внимания всестороннему изучению микроструктуры и химического состава исследуемых пленок. А такой важный параметр, как ширина двумерной нанощели не характеризуется непосредственного в процессе разделения (несмотря на известную способность к «набуханию»), либо же вовсе опускается. В результате механизм массопереноса через мембраны оксида графена остается слабоизученным, что в свою очередь препятствует направленному синтезу мембран с заранее заданными свойствами. Таким образом, для определения взаимосвязи функциональных свойств мембран в процессах разделения требуется проведение всеобъемлющего исследования их микроструктуры непосредственно в условиях их использования. Особенно важной является информация о ширине двумерной щели. Для этого целесообразным является проведение *in situ* и *in operando* исследований межплоскостного расстояния с использованием метода малоугловой рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения пучка.

Таким образом, **целью** данного исследования является установление фундаментальных взаимосвязей микроструктуры и химического состава мембран на основе оксида графена с их транспортными характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Отработка методов *top-down* синтеза суспензий оксида графена с заданной степенью окисленности нанослоев и латеральными размерами наноллистов.
2. Разработка методов формирования селективных слоев оксида графена на различных подложках и исследование их устойчивости.
3. Исследование межплоскостного расстояния в структуре оксида графена при различном парциальном давлении паров (*in situ*), а также непосредственно в процессах массопереноса (*in operando*). Исследование межплоскостного расстояния в структуре оксида графена при интеркаляции различных молекул и ионов. Установление взаимосвязи транспортных характеристик мембран с межслоевым расстоянием в оксиде графена.
4. Исследование сорбционной емкости полученных мембран по различным молекулам и катионам металлов.
5. Исследование стабильности функциональных групп на поверхности наноллистов оксида графена в процессе восстановления и их влияние на микроструктуру получаемых мембран.
6. Исследование транспортных характеристик мембран в процессах перапорационного и газового разделения. Определение реальных и идеальных селективностей и установление их взаимосвязи с межслоевым расстоянием в оксиде графена.
7. Модификация межслоевого пространства мембран для повышения их устойчивости и производительности в баромембранных процессах.

Основными **объектами исследования** в представленной работе являются ассиметричные мембраны на основе оксида графена и его восстановленных форм, нанесенные на полимерные подложки или анодный оксид алюминия, а также свободностоящие мембраны оксида графена.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлены корреляции между паропроницаемостью и межплоскостным расстоянием в оксиде графена в зависимости от парциального давления паров воды и низших спиртов в ретентатном и пермеатном пространстве.
2. Установлены и систематизированы особенности микроструктуры и проницаемости мембран на основе оксида графена, интеркалированного катионами металлов в зависимости от типа и концентрации катиона в контактирующей фазе.
3. Предложен способ увеличения селективности транспорта паров воды по отношению к постоянным газам в мембранах на основе оксида графена посредством интеркаляции катионов II группы.
4. Предложен способ увеличения устойчивости мембран на основе оксида графена к значительным перепадам давления, с помощью внедрения между слоями фуллеренолов и нанолент.
5. Продемонстрирована возможность эффективного увеличения селективности транспорта  $H^+/H_2O$  при электрохимическом восстановлении мембран оксида графена и их использования в качестве протон-проводящих мембран.
6. Установлены условия эффективного газофазного и первапорационного разделения водно-спиртовых смесей на мембранах оксида графена с помощью контроля межплоскостного расстояния в оксиде графена.

#### **Практическая значимость работы**

В работе предложена методика формирования мембран оксида графена, содержащего минимальное количество структурных дефектов. Данная методика может быть легко масштабируема для получения мембран, обладающих молекулярно-ситовым механизмом диффузии для выделения легких компонентов газовых смесей. С использованием метода малоугловой рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения исследована микроструктура оксида графена непосредственно в процессах газофазного и первапорационного разделения газовых и жидких смесей (*in operando*). Полученные корреляции транспортных характеристик мембран и межплоскостного расстояния в оксиде графена позволяют определить оптимальные условия для проведения технологических процессов осушения и опреснения морской воды, а также эффективного газофазного и первапорационного разделения водно-спиртовых смесей, что является энергоэффективной альтернативой азеотропному разделению водно-спиртовых смесей. Разработана эффективная модификация мембран на основе оксида графена при помощи фуллеренолов и нанолент. Полученный материал демонстрирует большую устойчивость к трансмембранным давлениям, что позволяет использовать данные

материалы в баромембранных процессах осушения (эксплуатируемых при перепаде общего давления). Продемонстрирована возможность модификации межплоскостного расстояния в оксиде графена при помощи интеркаляции катионов I и II групп, что позволяет на порядок увеличить селективность разделения в паре  $H_2O/N_2$  без снижения производительности мембран.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Корреляции проницаемости оксида графена по парам воды и низших спиртов и межплоскостного расстояния в оксиде графена в зависимости от парциального давления данных компонентов в ретентатном и пермеатном пространстве. Показано, что межплоскостное расстояние в оксиде графена увеличивается с увеличением парциального давления паров в ретентате и пермеате. Увеличение межплоскостного расстояния приводит к увеличению проницаемости оксида графена по воде от  $< 1$  до  $> 100 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ . Проницаемость по парам спиртов составляет менее  $1 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ , обуславливая высокую селективность разделения в парах вода/спирт в процессе мембранной дистилляции.
2. Корреляции межплоскостного расстояния в оксиде графена с типом и концентрацией катиона в контактирующей водной фазе. Показано, что адсорбция катионов щелочных и щелочноземельных металлов в структуру оксида графена приводит к значительному увеличению межплоскостного расстояния от 1,45 до 2,67 нм. Показано, что внедрение катионов приводит к 3-ех кратному падению проницаемости в процессе первапорационного опреснения воды.
3. Транспортные характеристики композиционных мембран оксида графена, модифицированных катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что интеркаляция катионов позволяет увеличить идеальную селективность разделения в паре  $H_2O/N_2$  до  $10^5$ , не снижая проницаемость мембран по парам воды.
4. Способ фиксации межплоскостного пространства свободностоящей мембраны из оксида графена при помощи эпоксидных смол. Показано, что межплоскостное расстояние в ламинатах оксида графена не изменяется при изменении относительной влажности или при контакте с растворами солей вследствие «сшивки» слоев полиаминами. Это позволяет эффективно разделять катионы, обладающие существенно разными размерами, достигая селективности  $K^+/Mg^{2+}$  до 300.
5. Способ модификации межслоевого пространства мембран на основе оксида графена фуллеренолами и нанолентами, позволяющий значительно увеличить их устойчивость в процессе осушения газов при повышенных перепадах давления. Показано, что падение проницаемости такой мембраны не превышает 25% от изначальной, по сравнению с 3-ех кратным уменьшением проницаемости для не модифицированных мембран. Модификация межслоевого пространства фуллеренолами и нанолентами также позволяет на 50% увеличить производительность процесса опреснения морской воды.

- б. Транспортные характеристики электрохимически восстановленного оксида графена. Установлено, что восстановление оксида графена при потенциале  $-1\text{В}$  в течение 1 часа приводит к 2-ух кратному увеличению соотношения  $\text{C}:\text{O}$  – от 1,84 до 3,8. В результате межплоскостное расстояние уменьшается от 0,87 до 0,35 нм, что приводит к увеличению идеальной селективности мембраны в паре  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  до  $\sim 1400$ .

#### **Личный вклад соискателя**

Результаты диссертационной работы получены соискателем лично или при его непосредственном участии в период с 2020 по 2024 год. Соискатель принимал активное участие в разработке и планировании экспериментов, проектировании и создании установок для исследования транспортных характеристик мембран, обработке большей части синхротронных и спектроскопических экспериментов, экспериментов по исследованию транспортных свойств селективных слоев. Непосредственно соискателем были проведены все эксперименты по синтезу коллоидных суспензий оксида графена, а также формированию большей части мембран. Соискатель принимал непосредственное участие в подготовке публикаций, лично представлял результаты работ на международных и российских конференциях. Часть работ было выполнено в рамках подготовки курсовых и дипломных работ студентов ФНМ МГУ Лесных Александры Александровны и Гирфановой Алии Гусмановны, у которых соискатель являлся научным руководителем. Работа выполнена на базе кафедры наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова. Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 23-13-00195, № 20-79-10205).

#### **Апробация работы**

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в российских и зарубежных журналах, индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus. Результаты работы представлены на 10 конференциях в виде устных и стендовых докладов среди которых: Advanced Carbon NanoStructures (Санкт-Петербург, 2021), «Актуальные проблемы неорганической химии» (Краснови́дово, 2021, 2023), «Мембраны 2022» (Тульская область, 2022), «КоМУ» (Ижевск, 2022, 2023), «Maritime Silk Road Conference» (Шэньчжэнь, 2024), «ФКС-2024» (Санкт-Петербург, 2024), «НиА'2024» (Санкт-Петербург, 2024).

#### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 198 страницах машинописного текста (25,1 печатный лист), проиллюстрирована 150 рисунками, содержит 12 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 190 источников. Работа состоит из введения, трех разделов (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения и списка цитируемой литературы.



## Основное содержание работы

В **литературном обзоре** описаны основные методы синтеза водных суспензий оксида графена, рассмотрены различные варианты механизмов окисления графита и определена решающая роль молекул воды в данном процессе. Приведено ретроспективное описание различных моделей структуры оксида графена. Подробно рассмотрена *динамическая структурная модель* оксида графена, объясняющая проявляемые им кислотные и катион-обменные свойства. Рассмотрены основные современные методы исследования химического состава и структуры оксида графена. Показаны возможности изменения химической структуры оксида графена после его синтеза при помощи различных физико-химических подходов. Представлены основные методы формирования селективных слоев на основе оксида графена, указаны их основные преимущества и недостатки. Рассмотрены сорбционные свойства мембран и порошков оксида графена при контакте с парами летучих жидкостей, описаны происходящие при этом микроструктурные изменения. Описаны основные механизмы массопереноса через композиционные мембраны на основе оксида графена, характерные для транспорта газов и паров. Критически проанализированы различные методы исследования структуры оксида графена и извлекаемая с помощью данных методов информация. Сформулированы основные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи исследования.

В **экспериментальной части** описаны используемые в работе методики синтеза водных суспензий оксида графена и углеродных наночастиц (*фуллеренолов и нанолент*). Описаны использованные в работе методы формирования селективных слоев на пористых подложках: *нанесение на вращающуюся подложку, послойное нанесение, вакуумная фильтрация и фильтрация под давлением*. Представлены способы формирования композиционных мембран, содержащих углеродные наночастицы и катионов металлов I и II групп. Приведены способы и условия термического и электрохимического восстановления мембран оксида графена.

Подробно описаны аналитические подходы к исследованию структуры и свойств оксида графена и мембран на его основе с помощью широкого круга физико-химических методов, включая:

анализ термической устойчивости (термоанализатор NETZSCH STA 409 PC/PG);

анализ химического состава поверхности нанолентов (ИК спектрометр Perkin Elmer Spectrum 3, РФЭС спектрометр SPECS, КР спектрометр Renishaw inVia, Reflex, масс-спектрометр Perkin Elmer ELAN DRC II, атомно-эмиссионный спектрометр Carl Zeiss Jena PGS-2);

анализ электронного строения (УФ-видимый спектрометр PerkinElmer Lambda 950);

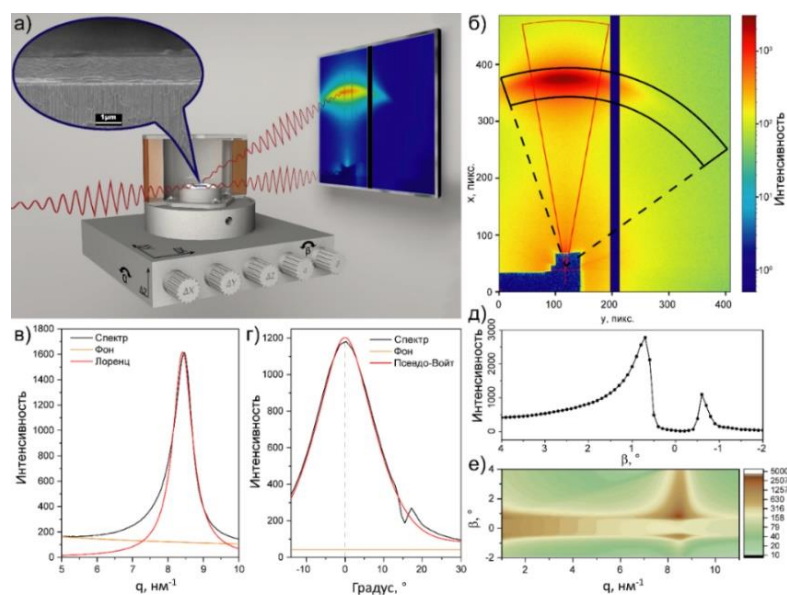
анализ краевого угла смачивания (FTA 1000);

анализ  $\zeta$ -потенциал поверхности (Zetasizer Nano ZS);

анализ микроструктуры (растровые электронные микроскопы Leo Supra 50 VP, Carl Zeiss NVision 40, FEI Nova NanoSEM 230, просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss Libra 200);

Приведены методики оценки размера наноллистов, степени дефектности структуры, пористости и однородности покрытия с помощью данных методов. Описаны подходы к исследованию сорбционных свойств оксида графена по парам воды и низших спиртов при помощи специально разработанных установок, основанных на микровзвешивании нанослоев оксида графена с помощью кварцевых микрорезонаторов и непосредственном измерении веса образцов при контролируемом парциальном давлении паров. Приведены схемы и методики измерения транспортных свойств мембранных материалов по постоянным газам, парам воды и низших спиртов на специально разработанных установках, позволяющих контролировать парциальное давление компонентов в над- и подмембранном пространстве, а также регистрировать парциальное давление компонентов с использованием манометрических датчиков, датчиков влажности и газовой хроматографии. Описаны способы исследования транспортных свойств мембран по катионам и протону.

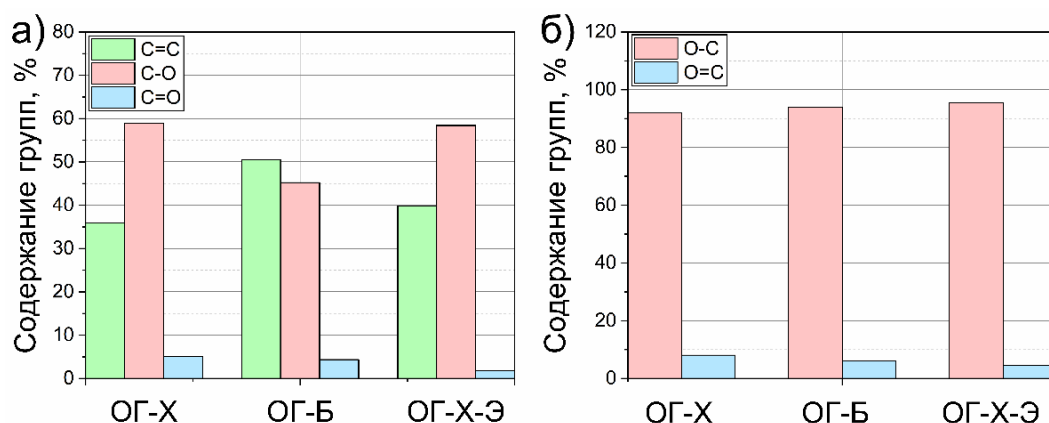
Параметры упорядочения наноллистов в структуре мембраны, межплоскостного расстояния в мембранах оксида графена и профиля его распределения по толщине мембраны исследованы методом малоугловой и широкоугловой дифракции при скользящем падении пучка в режимах *in-situ* и *in-operando* (рисунок 1). Эксперименты проведены с использованием специально разработанной установки на линиях ID10 Европейского Центра Синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) и PP03 германского синхротронного центра (DESY, Гамбург, Германия).



**Рисунок 1.** Схема экспериментальной установки для исследования межплоскостного расстояния мембран методом малоугловой и широкоугловой дифракции в режимах *in-situ* и *in-operando* (а). Типичная двумерная дифракционная картина, регистрируемая на детекторе в ходе эксперимента (б). Описание получаемых интегральных дифракционных картин в зависимости от вектора рассеяния,  $q$  (в) и угла рассеяния,  $\phi$  (г). Карта интенсивности рентгеновского рассеяния в зависимости от угла падения рентгеновского луча на образец (е) и интегральная интенсивность дифракционного максимума в зависимости от угла падения (кривая качания, д).

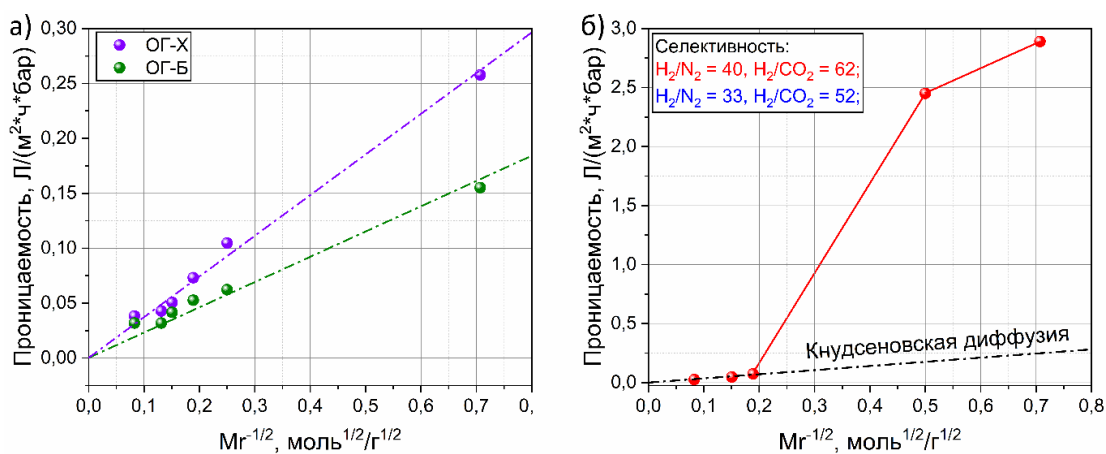
**Обсуждение результатов** состоит из 8 основных разделов.

В первом разделе проведено сравнение химического состава, микроструктуры и транспортных свойств мембран, полученных из оксидов графена с различной предысторией синтеза. В качестве исходных суспензий рассматривались оксиды графена, полученные по методу *Броди* (ОГ-Б), *Хаммерса* (ОГ-Х) и модифицированного метода *Хаммерса* (метод *Эйглера*, ОГ-Х-Э). Средний размер наноллистов для ОГ-Х-Э составил ~ 6-7 мкм, что на порядок больше, чем для ОГ-Б и ОГ-Х ~ 700-800 нм. Этот эффект вызван различием в температурах синтеза, что приводит к образованию значительного количества дефектов. Компонентный анализ C1s и O1s спектров показал, что ОГ-Х-Э обладает наиболее однородной структурой, содержащей больше всего функциональных групп на поверхности наноллиста, из трех методов синтеза (рисунок 2).



**Рисунок 2.** Компонентный анализ C1s спектра (а) и O1s спектра (б) для оксидов графена, полученных разными методами окисления графита.

Различие в химической однородности, размерах наноллистов и дефектности структурах напрямую влияет на транспортные свойства формируемых мембран. Мембраны из ОГ-Х и ОГ-Б демонстрируют *Кнудсеновский* механизм транспорта, характерный для пор, чьи размеры превышают 2 нм. В свою очередь мембрана из ОГ-Х-Э демонстрирует значительный вклад механизма *конфигурационной* диффузии, что свидетельствует об активационном барьере диффузии в микроканалах диаметром меньше 2 нм (рисунок 3).



**Рисунок 3.** Зависимость проницаемости композиционных мембран от обратного корня из молекулярной массы для мембран ОГ-Х, ОГ-Б (а) и ОГ-Х-Э (б).

Во втором разделе описаны микроструктура и транспортные свойства мембран, полученных с использованием различных методов формирования селективного слоя (рисунок 4).

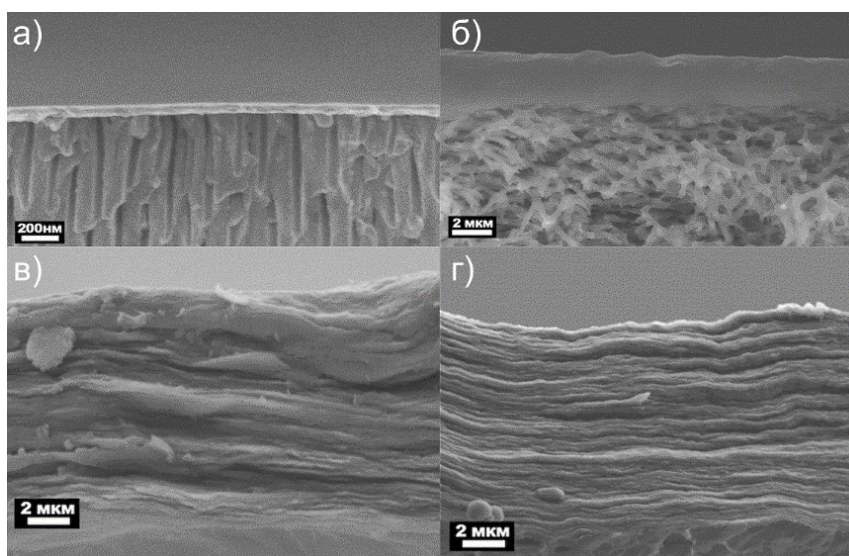


Рисунок 4. Микрофотографии скола/срезов мембран, сформированных различными методами: нанесение на вращающуюся подложку (а), послойное нанесение (б), вакуумная фильтрация (в), фильтрация под давлением (г).

Мембраны, сформированные методом нанесения на вращающуюся подложку, демонстрируют наименьшую проницаемость среди используемых методов (рисунок 5). Низкая проницаемость таких мембран обеспечивается за счёт образования высокоупорядоченной структуры наноллистов внутри нанометрового селективного слоя. Это подтверждается анализом азимутального уширения дифракционного пика, демонстрирующее наименьшее разупорядочение среди всех методов нанесения  $\sim 10-12^\circ$  против  $\sim 25-27^\circ$  для метода послойного нанесения. В результате селективность процесса газоосушения на мембранах, полученных методом нанесения на вращающуюся подложку на 2-3 порядка выше, чем для остальных методов.

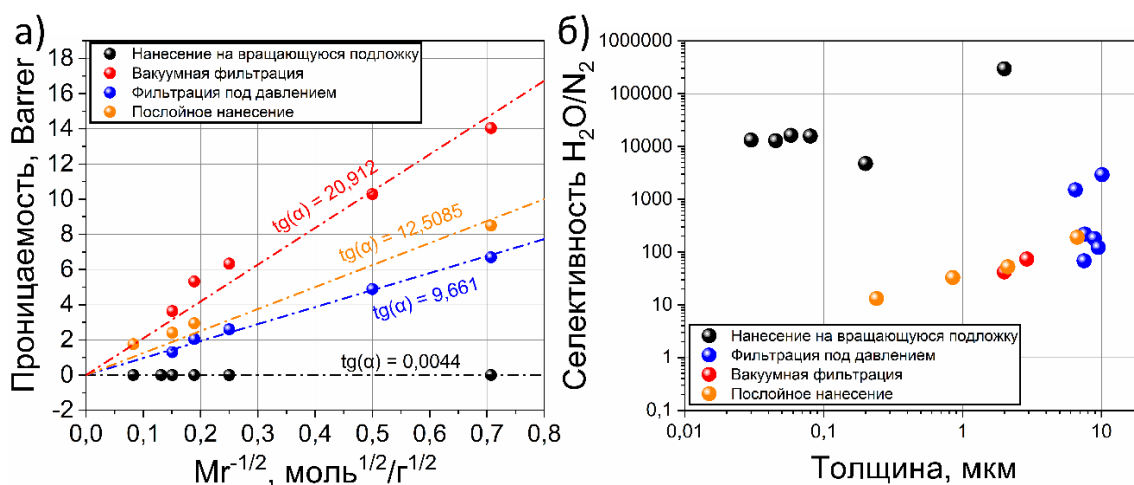
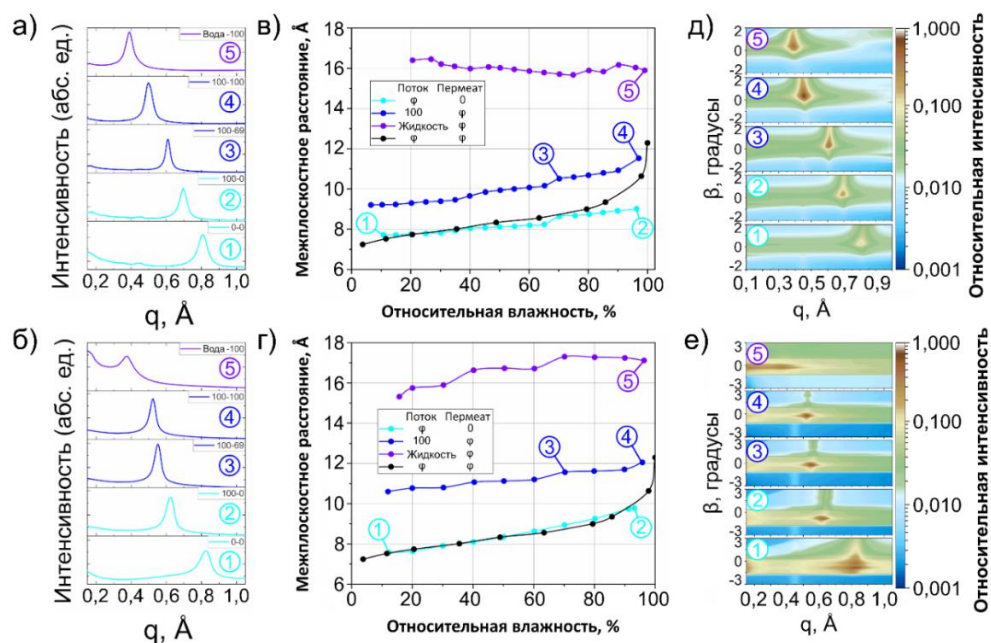


Рисунок 5. Газотранспортные характеристики (а) и селективность разделения  $H_2O/N_2$  (б) мембран, сформированных различными методами. На графике (а) указаны угловые коэффициенты, соответствующие проницаемости по *Кнудсеновскому* механизму диффузии.

**Третий раздел** посвящен изучению транспортных свойств мембран по парам воды в режиме *in operando*. Исследование паропроницаемости проводилось для двух типов мембран: тонкой (~ 100 нм), полученной методом нанесения на вращающуюся подложку, и толстой (~ 6 мкм), полученной методом фильтрации под давлением. Обе мембраны демонстрируют хорошо известную зависимость величины межплоскостного расстояния от парциального давления паров воды, изменяясь от ~ 7 до 12 Å с ростом парциального давления (рисунок 6 в, г). Селективные слои демонстрируют однородное распределение межплоскостных расстояний ( $\sigma_d$ ) и узкое распределение взаимных ориентаций наноллистов ( $\sigma_\varphi$ ) во всём исследуем диапазоне влажностей.

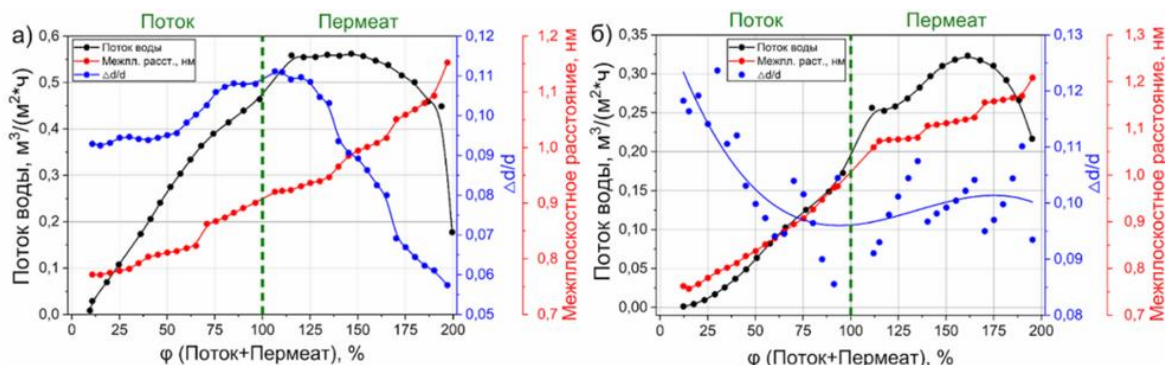


**Рисунок 6.** Интегральные дифракционные картины, снятые при определенных значениях относительной влажности со стороны потока и пермеата для толстой (а) и тонкой (б) мембран. Первая цифра в легенде обозначает влажность со стороны потока, а вторая – со стороны пермеата. Зависимость межплоскостного расстояния от относительной влажности паров воды для тонкой (в) и толстой (г) мембран. Профили сканов по глубине, полученные при разных значениях влажности в потоке и пермеате для тонкой (д) и толстой (е) мембран.

Межплоскостные расстояния, наблюдаемые в режиме *in operando*, значительно отличаются от равновесных значений, полученных в *in situ* эксперименте (рисунок 6 в, г). Увеличение парциального давления со стороны потока приводит к изменению межплоскостного расстояния от ~ 7 до 9 Å, а при увеличении парциального давления со стороны пермеата – до ~ 12 Å. При этом наблюдается узкий дифракционный пик для всего исследуемого диапазона парциальных давлений (рисунок 6 а, б). Это противоречит общему мнению о линейном градиенте активности воды, в результате чего будет постепенное изменение межплоскостного расстояния по всей глубине мембраны. Сканирование образца по глубине показало, что все дифракционные картины, полученные при сканировании по глубине мембраны, демонстрируют весьма узкие пики, находящиеся практически на одном и том же положении для всех исследуемых значений относительной влажности потока (рисунок 6 д, е).

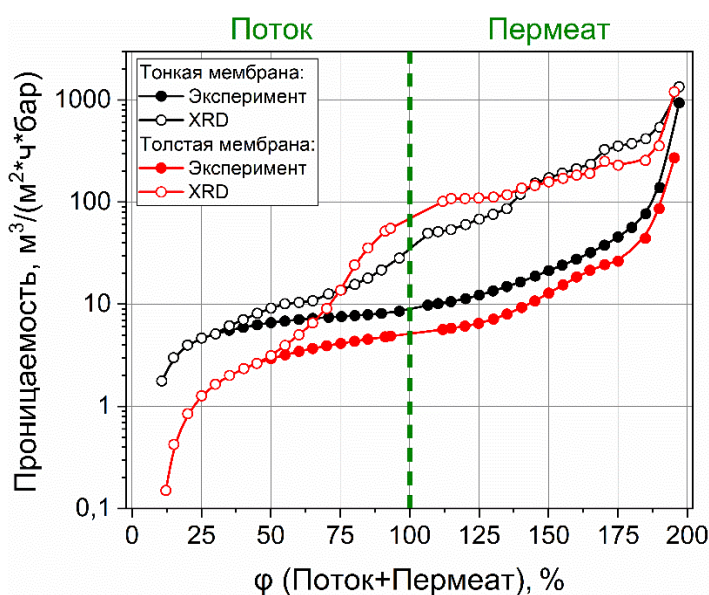
При этом отклонение межплоскостного расстояния от равновесного значения не превышало 15% для обеих мембран. Обнаружено, что на профиль дифракционного максимума большее значение оказывает парциальное давление со стороны потока или пермеата, а не глубина сканирования образца. Полученные результаты свидетельствуют о крайне низком градиенте активности внутри мембраны.

Оценка реальной проницаемости мембран проводилась из экспериментально определенных потоков воды в режиме *in operando* (рисунок 7 а, б) и реального перепада давления, рассчитанного из разницы уширений дифракционных максимумов в режиме *in operando* и *in situ*.



**Рисунок 7.** Экспериментально рассчитанные потоки воды через тонкую (а) и толстую (б) мембраны в зависимости от парциального давления со стороны потока и пермеата.

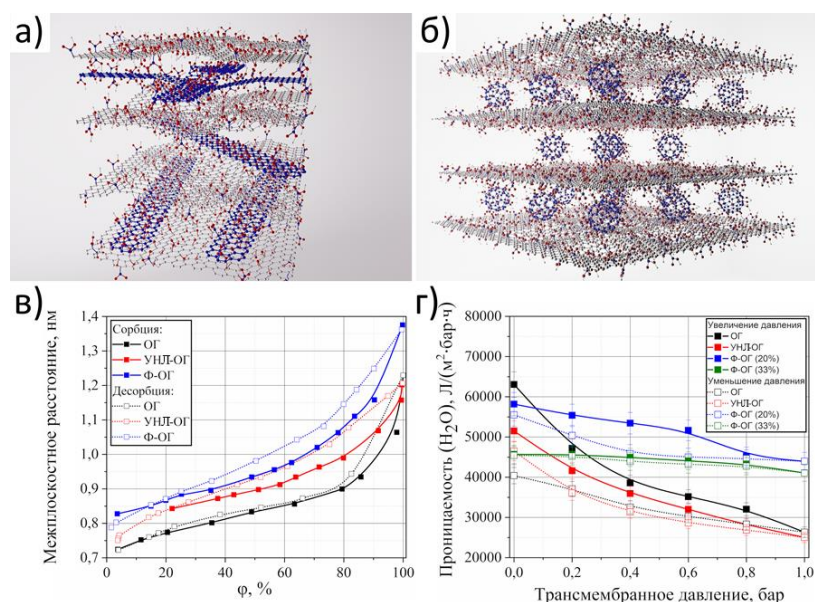
Было обнаружено, что максимальная скорость массопереноса достигается не при максимальном градиенте движущей силы с обеих сторон мембраны. Это свидетельствует о значительном росте проницаемости мембран при увеличении размера двумерной щели. С учётом перепада давления с обеих сторон мембраны максимальная проницаемость оксида графена в эксперименте достигала  $\sim 200 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ . А с учётом реального перепада давления до  $\sim 3000 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$  при максимальных влажностях потока с обеих сторон селективного слоя (рисунок 8).



**Рисунок 8.** Номинальная и реальная проницаемость мембран на основе оксида графена в зависимости от влажности с обеих сторон селективного слоя.

Столь сильные различия между реальной и экспериментальной проницаемостями объясняются данными термографического эксперимента, в которых было показано, что лимитирующей стадией массопереноса через мембраны оксида графена является теплоперенос на интерфейсах мембраны.

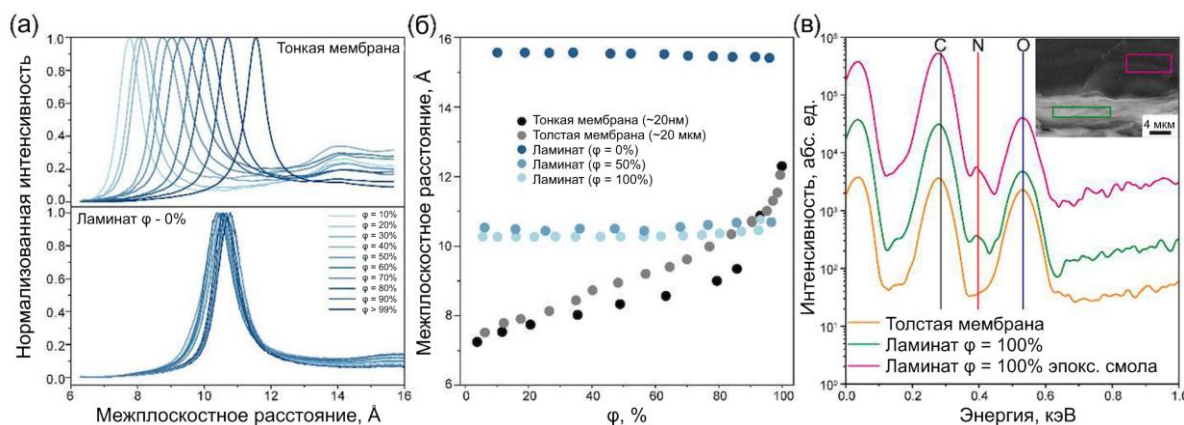
В четвертом разделе работы рассматривается подход по увеличению устойчивости мембран к повышенным давлением в результате интеркаляции углеродных наночастиц между слоями оксида графена. Модели идеальных структур композиционных мембран, интеркалированных нанолентами и фуллеренолами, представлены на рисунке 9 (а, б). В результате внедрения углеродных наночастиц в структуру мембраны происходит увеличение равновесного межплоскостного расстояния для всех исследуемых влажностей (рисунок 9 в). При этом происходит значительное изменение микроструктуры мембраны, что отражается в больших величинах уширения дифракционного максимума в радиальном и азимутальном направлениях. Сильное разупорядочение структуры приводит к увеличению сорбционных свойств мембран, а также к увеличению проницаемости по постоянным газам. При этом в случае транспорта паров воды наблюдался обратный эффект. Несмотря на большие значения межплоскостных расстояний проницаемость интеркалированных мембран по молекулам воды снижается на ~ 20-30% по сравнению с исходной (рисунок 9 г). В то же время мембраны, содержащие фуллеренолы, демонстрируют высокую устойчивость к перепадам давления. Снижение проницаемости не превышало 25% от исходной для мембраны, интеркалированной фуллеренолами, по сравнению с 60% падением проницаемости для исходной при перепаде в 1 бар. Кроме того, необратимые потери проницаемости в результате уплотнения структуры не превышают 5% против 35% для обычной мембраны.



**Рисунок 9.** Схематичное представление микроструктуры композитных мембран, содержащих наноленты (а) и фуллеренолы (б). Зависимость межплоскостного расстояния от относительной влажности потока (в). Зависимость проницаемости композиционных мембран от трансмембранного давления ( $\phi = 90\%$ ) (г).

**Пятый раздел** пытается ответить на вопросы, возникшие в результате научной дискуссии между Дж. Абрахамом и А. Галызиным, касающиеся реальной структуры инкапсулированных мембран оксида графена. В данном разделе проводится сравнительная характеристика микроструктуры и транспортных свойств обычных и инкапсулированных в эпоксидной смоле мембран.

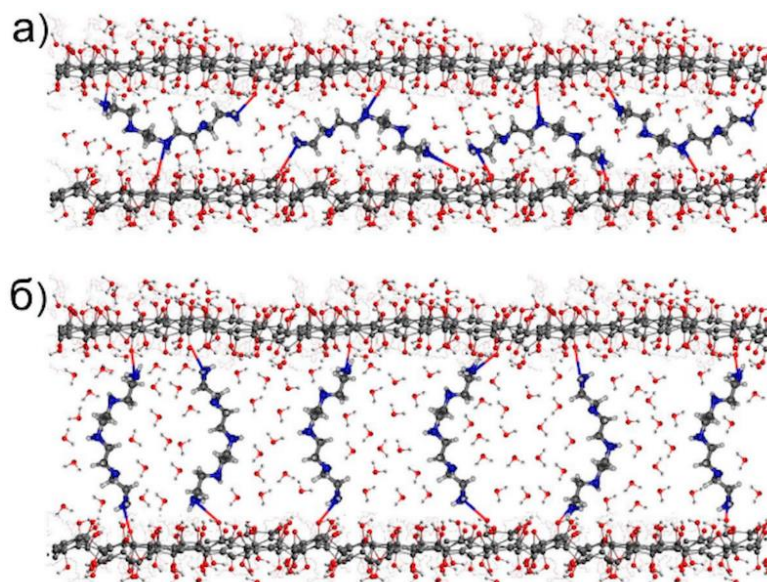
Было обнаружено, что межплоскостное расстояние в инкапсулированных мембранах (ламинатах) значительно превышает равновесное межплоскостное расстояние в мембране оксида графена при определенных уровнях влажности (рисунок 10 а, б).



**Рисунок 10.** Сравнение интегральных картин, полученных для тонкой мембраны и для ламината, полученного при  $\phi = 0\%$ , в зависимости от относительной влажности среды (а). Зависимость межплоскостного расстояния от относительной влажности для мембраны на подложке, свободностоящей мембраны и ламинатов, полученных при разной относительной влажности среды ( $\phi = 0\%$ , 50%, 100%) (б). РСА спектры эпоксидного слоя и слоя оксида графена в структуре ламината. Врезка показывает микрофотографию и области сбора сигнала (в).

Данное наблюдение опровергает тезис о возможности высокоточной настройки (с точностью  $< 1 \text{ \AA}$ ) межплоскостного расстояния в диапазоне 6,9-9,6  $\text{ \AA}$  при помощи эпоксидных смол. Данные ЛРСА показывают, что полиамины находятся между слоями оксида графена, в результате чего и происходит «фиксация» межплоскостного расстояния (рисунок 10 в, рисунок 11 а, б).

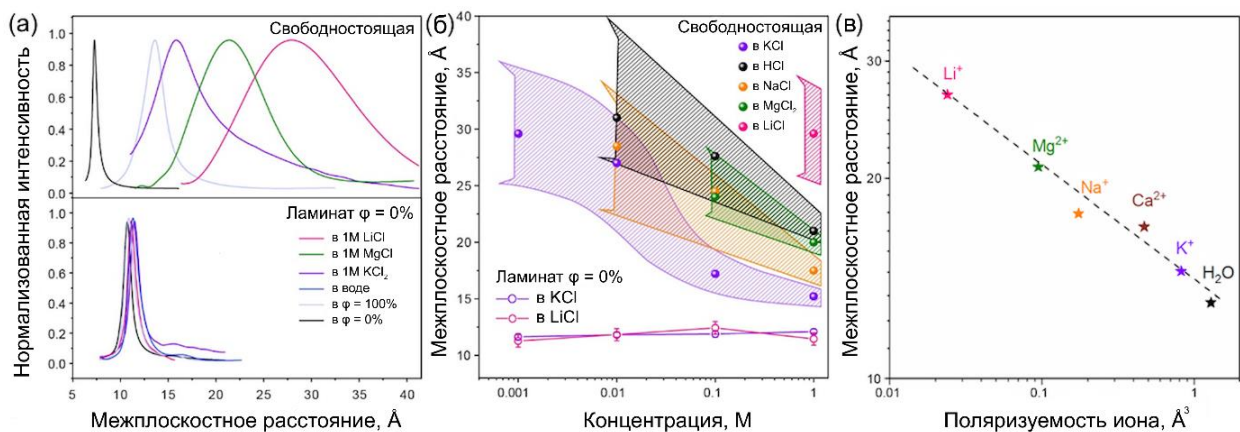




**Рисунок 11.** Предположительная схема «сшивки» соседних нанолистов при помощи полиамина при относительной влажности  $\varphi = 0-50\%$  (а) и  $\varphi = 100\%$  (б).

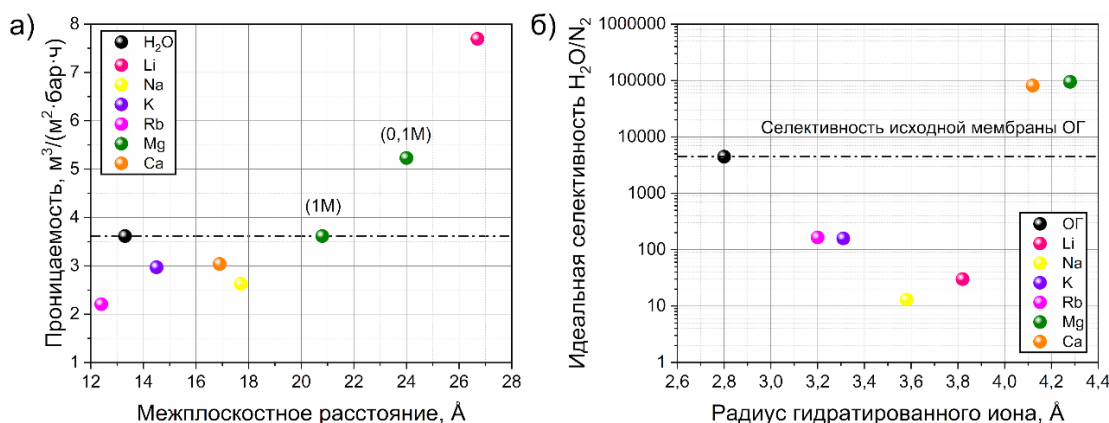
Показано, что равновесное межплоскостное расстояние в свободностоящих мембранах зависит как от природы катиона, так и от используемой концентрации раствора (рисунок 12 а, б). Такое поведение можно объяснить влиянием электростатических сил между отрицательно заряженным нанолистами оксида графена и гидратированными катионами, расположенными в пространстве между слоями. Зависимость межплоскостного расстояния от природы сорбируемого катиона может быть объяснена с точки зрения поляризуемости интеркалируемого катиона (рисунок 12 в). Чем меньше поляризуемость катиона, тем сильнее выражено ион-дипольное взаимодействие с молекулами воды. В результате чего нанолисты оксида графена сильнее расталкиваются друг относительно друга.

В отличие от свободностоящей мембраны, ламинаты демонстрируют весьма ограниченное изменение межплоскостного расстояния ( $< 15\%$ ). Данное наблюдение поддерживает идею *Дж. Абрахама* об ограниченном «набухании» инкапсулированных мембран. В ходе экспериментов по ионному транспорту была выявлена прямая корреляция между величиной двумерной щели и скоростью массопереноса в свободностоящих и ламинатных мембранах. Рассчитанные коэффициенты диффузии для катионов  $K^+$  и  $Mg^{2+}$  в свободностоящей мембране имеют одинаковый порядок величины. Что соответствует изменению межплоскостного расстояния в мембране в результате интеркаляции катионов. В случае ламинатов «набухание» структуры весьма ограничено, что подавляет транспорт крупных катионов. В результате скорость транспорта катионов  $Mg^{2+}$  в структуре ламината уменьшается на два порядка, по сравнению со свободностоящей. При этом коэффициенты диффузии катиона  $K^+$  остаются одинаковыми как для свободностоящей мембраны, так и для ламинатной мембраны.



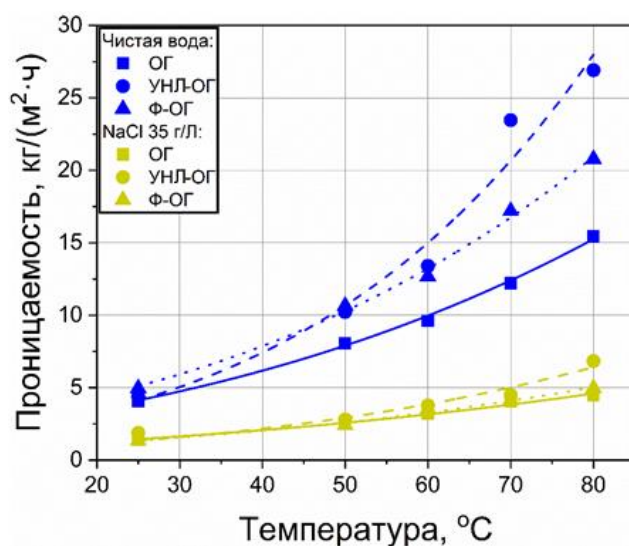
**Рисунок 12.** (а) Сравнение интегральных картин, полученных для свободстоящей мембраны и для ламината, в различных электролитах. (б) Зависимость межплоскостного расстояния для свободстоящей мембраны и ламината в зависимости от концентраций электролитов. (в) Зависимость равновесного межплоскостного расстояния для оксида графена погруженного в 1М растворы хлоридов различных металлов от поляризуемости катиона.

В **шестом разделе** данной работы рассматривается влияние интеркалированных катионов на транспортные свойства мембран. Сорбционная емкость оксида графена по катионам I и II группы в значительной мере определяется радиусом гидратированного катиона. Показано, что внедрение катионов между слоями оксида графена приводит к уменьшению доли доступного для транспорта молекул объема. В результате интеркаляции катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  происходит значительное уменьшение проницаемости постоянных газов, в случае катионов I группы, напротив - увеличение проницаемости (рисунок 13 а, б). Данный эффект связан со специфическим взаимодействием катионов с оксидом графена: двухзарядные катионы располагаются вблизи точечных дефектов в структуре листа, перекрывая их. Это приводит к увеличению селективности в паре  $H_2O/N_2$  ~ в 20 раз по сравнению с исходной мембраной.



**Рисунок 13.** Проницаемость оксида графена по парам воды в зависимости от типа катиона (а). Зависимость идеальной селективности в паре  $H_2O/N_2$  от типа интеркалированного катиона (б).

Уменьшение доступного для транспорта объема в результате интеркаляции катионов приводит к существенному падению производительности мембран в процессе первапорационного опреснения воды. Внедрение между слоями углеродных наночастиц приводит к образованию дополнительных упругих каналов, что повышает производительность первапорации на ~ 50%.

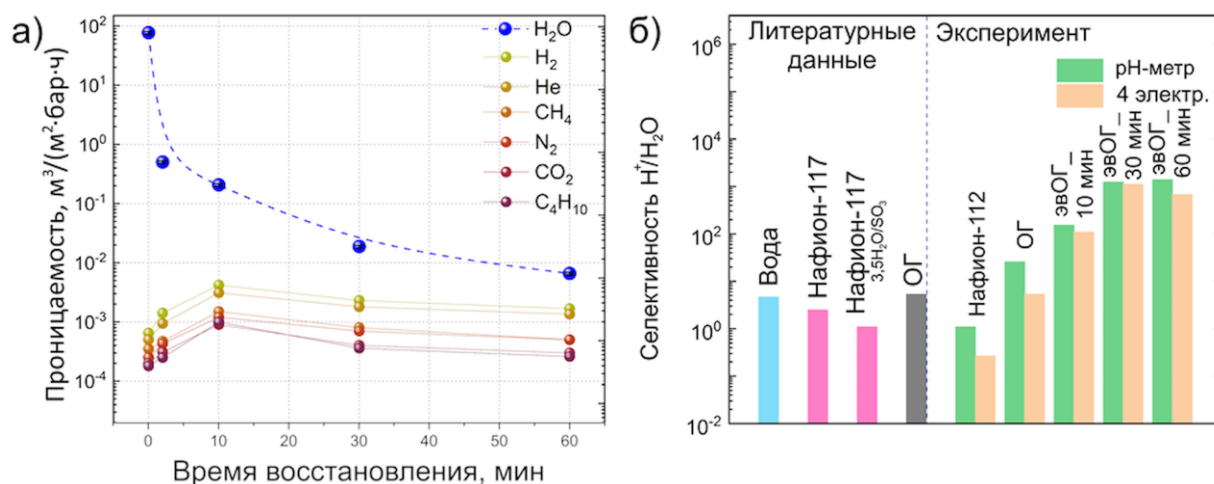


**Рисунок 14.** Зависимость проницаемости композитных мембран от температуры проведения первапорации для чистой воды (синий) и для 0,6 М раствора NaCl (желтый).

Транспортные свойства восстановленного оксида графена представлены в **седьмом разделе**. Показано, что химический состав оксида графена, нагреваемого на воздухе и в вакууме значительно отличается при отжигах выше 200 °C. Соотношение C/O для оксида графена, отожжённого на воздухе, достигает максимума в ~ 4, а затем плавно падает в результате окисления кислородом воздуха до ~ 3 при 300°C. Отжиг в вакууме приводит к монотонному увеличению C/O от ~ 2 до 6. Термическое «восстановление» оксида графена приводит к элиминированию функциональных групп и разрушению углеродного скелета. В результате происходит значительное уменьшение межслоевого расстояния ~ 0,35 нм, параллельно с увеличением размера структурных дефектов. Мембрана, отожжённая при температурах выше 150 °C на воздухе, обладает разупорядоченной дефектной структурой. Поэтому основным механизмом транспорта для таких мембран является *Кнудсеновская* диффузия.

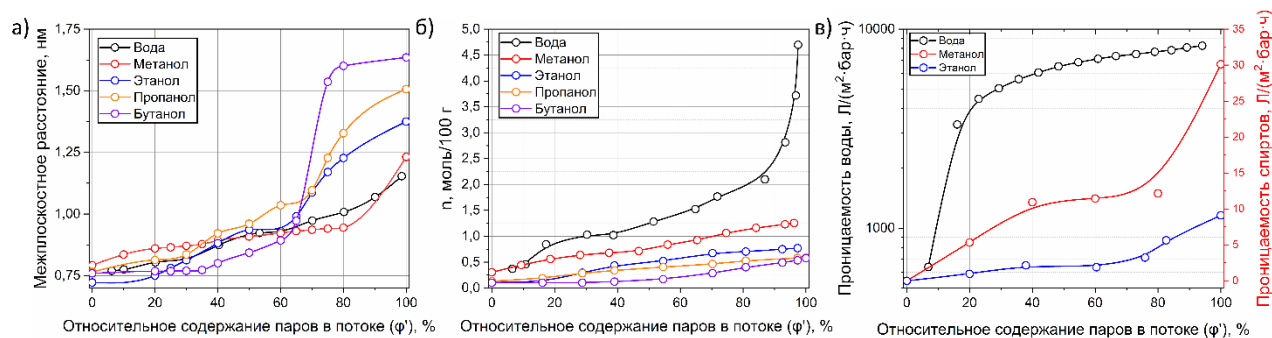
Электрохимическое восстановление оксида графена приводит к уменьшению соотношения C/O от ~ 1,84 до ~ 3,8. При этом происходит высвобождение сорбированных молекул воды и специфическое удаление поверхностных функциональных групп. В результате происходит уменьшение межплоскостного расстояния селективного слоя от 0,87 до 0,36 нм, и увеличение гидрофобности мембраны. Значительное уменьшение центров сорбции для молекул воды приводит к падению проницаемости на ~ 4 порядка по сравнению с исходной мембраной. При этом коэффициент диффузии протона уменьшается лишь на ~ 2 порядка. В результате идеальная селективность в паре  $H^+/H_2O$  достигает значений ~ 1400. Столь высокая селективность объясняется различной энергией

активации транспорта молекул воды и протона между слоями оксида графена. Рассчитанные значения активационных барьеров массопереноса составляют  $\sim 0,5$  эВ/Å для молекул воды и  $\sim 0,3$  эВ/Å для протонов. Оксид графена, восстановленный при  $-1$ В в течение часа может быть использован в качестве мембраны в топливных элементах, электролизёрах и т.п.



**Рисунок 15.** Изменение газо- и паропроницаемости (а), селективности в паре  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  (б) в процессе электрохимического восстановления.

В заключительном **восьмом разделе** исследовались транспортные свойства мембран по парам низших спиртов. Показано, что межплоскостное расстояние в процессе сорбции увеличивается пропорционально размерам молекул спиртов (рисунок 16 (а)). При этом резкий рост при относительном содержании паров в потоке  $\sim 65-70\%$  связан с образованием второго слоя молекул спирта. Его формирование в структуре оксида графена приводит к значительным структурным искажениям, что может быть объяснено с точки зрения размерного фактора и полярности сорбируемых молекул.



**Рисунок 16.** Зависимость межплоскостного расстояния в селективном слое для спиртов и воды в зависимости от относительного содержания паров в потоке (а). Сорбционная емкость оксида графена по парам воды и низших спиртов (б). Зависимость паропроницаемости воды и спиртов от относительного содержания паров в потоке. На графике не представлены бутанол и пропанол, поскольку их содержание в водимой пробе было меньше, чувствительности детектора ( $\sim 5 \cdot 10^{-10}$  г/см<sup>3</sup>) (в).

Полученные значения сорбционной емкости в моль/100 г указывают, на преимущественную интеркаляцию маленьких полярных молекул и уменьшается в ряду  $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} >$

$C_3H_7OH > C_4H_9OH$  (рисунок 16 (б)). Различия в микроструктуре и сорбционной емкости приводят к значительной разнице в проницаемости молекул воды и спирта (рисунок 16 (в)). Показано, что максимальная селективность в паре  $H_2O$ /спирт может достигать  $\sim 620$  и  $3758$  для метанола и этанола соответственно при относительном содержании паров в потоке  $\sim 60\%$ .

## Заключение

Подводя итоги работы, можно заключить, что транспортные свойства мембран на основе оксида графена напрямую зависят не только от химического состава и микроструктуры мембран, но и от условий проведения процесса разделения. Низкодефектные мембраны, полученные из оксида графена по методу Эйглера, демонстрируют значительный вклад конфигурационной диффузии в транспортные свойства, что позволяет проводить селективное разделение легких и тяжелых газов. Проницаемость мембран по парам воды на 1-3 порядка превышает проницаемость по постоянным газам, ввиду облегченного транспорта в межслоевом пространстве и высокой сорбционной емкости ГО по воде. При этом проницаемость по парам воды зависит как от количества сорбированных молекул, так и от длины диффузного пути между нанослоями. Поскольку сорбционные характеристики мембран определяются количеством кислородных групп, наибольшей проницаемостью по парам воды обладают мембраны, полученные из оксида графена с высоким соотношением C/O и малым латеральным размером нанолита  $< 1$  мкм. Ключевым параметром, определяющим проницаемость оксида графена по парам, является межслоевое расстояние в оксиде графена, динамически изменяющееся с парциальным давлением пенетранта как в исходной смеси, так и в пермеате (то есть параметрами проведения процесса разделения). Экспоненциальный рост проницаемости с увеличением ширины нанощели приводит к существенному снижению градиента активности внутри мембраны, что продемонстрировано в *in operando* дифракционных экспериментах. Удивительно низкие градиенты активности воды ( $\sim 1/10$  от разницы парциальных давлений над- и подмембранном пространстве) наблюдаются даже в толстых мембранах оксида графена, что предполагает сильную (10-кратную) недооценку проницаемости ГО по воде во всех предыдущих исследованиях. С учетом экспериментального градиента активности внутри селективного слоя, предельная проницаемость мембран достигает  $\sim 3000 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ . При этом поток воды через мембрану оказывается ограничен условиями теплопереноса, что подтверждается существенным падением температуры мембраны (до  $6^\circ\text{C}$ ) в первапорационных экспериментах. Рассчитанные значения проницаемости мембран по воде в *in operando* процессе позволяют определить наиболее эффективные условия проведения процессов осушения газов и первапорационного опреснения морской воды. Показано, что идеальная селективность процесса разделения водно-спиртовых смесей может достигать значений  $\sim 2 \cdot 10^4$  в зависимости от парциального давления воды со стороны пермеата.

Установлено, что межплоскостное расстояние в мембранах оксида графена также определяется типом и концентрацией вводимого катиона. В целом, межплоскостное расстояние в оксиде графена увеличивается с уменьшением поляризуемости катиона и с уменьшением ионной силы контактирующего раствора. Максимальные значения межслоевого расстояния (2-3 нм) достигаются для мембран, содержащих катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Внедрение катионов с одной стороны, способствует увеличению размера нанощели, снижая сопротивление массопереносу воды, а с другой – блокирует транспорт молекул гидратированными катионами. Таким образом, при внедрении катионов с малым радиусом гидратной оболочки происходит существенное уменьшение доступного для транспорта молекул пространства, что приводит к значительному падению производительности мембраны, а при внедрении катионов с большим радиусом гидратной оболочки межслоевое пространство увеличивается, способствуя увеличению проницаемости по парам воды. Внедрение двухвалентных катионов также блокирует каналы транспорта постоянных газов. Это связано со специфическим взаимодействием двухзарядных катионов с функциональными группами, расположенными на поверхности нанолитов оксида графена. Таким образом, модификация межслоевого пространства мембраны катионами II группы позволяет на порядок увеличить селективность в паре  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ , до значений  $\sim 10^5$  и не изменяя проницаемости по парам воды.

Инкапсуляция мембран при помощи эпоксидных смол приводит к фиксации межплоскостного расстояния в результате химической «сшивки» нанолитов полиаминами. Это противоречит высказанному авторами работы тезису о возможности «тонкой» настройки размера двумерной щели в такого рода селективных слоях. Такие мембраны демонстрируют постоянство межплоскостного расстояния, обусловленного сшивкой слоев полиаминами, вне зависимости от парциального давления паров воды и ионной силы раствора. Мембраны, модифицированные полиаминами могут использоваться для селективного разделения ионов в зависимости от радиуса их гидратной оболочки, достигая значений идеальной селективности в паре  $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+} \sim 300$ .

Модификация мембран углеродными наночастицами приводит к увеличению их устойчивости к повышенным перепадам давления. Падение проницаемости по парам воды для мембран, модифицированных фуллеренолами, не превышает 25% по сравнению с 3-ех кратным падением проницаемости для немодифицированной мембраны. Внедрение углеродных наночастиц способствует увеличению производительности мембран в процессе первапорационного опреснения воды на 50% и более.

Помимо быстрого транспорта молекул воды (с коэффициентами диффузии  $\sim 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ) мембраны на основе оксида графена демонстрируют способность быстрого транспорта протонов с коэффициентом диффузии  $\sim 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Уменьшение межплоскостного расстояния, достигаемое посредством электрохимического восстановления оксида графена, приводит к существенному падению коэффициента диффузии для молекул воды, тогда как коэффициент диффузии протонов сни-

жается гораздо менее значительно ввиду наличия поверхностных гидроксильных групп на поверхности нанолитов. Таким образом, восстановление оксида графена позволяет существенно увеличить селективности разделения в паре  $H^+/H_2O$  до значений  $\sim 1400$ , при соотношении  $C/O \sim 3,8$ .

Таким образом, мембраны на основе оксида графена демонстрируют крайне высокую проницаемость и селективность по молекулам воды, превышающую данные характеристики большинства известных полимерных и неорганических мембранных материалов. Это обуславливает высокий потенциал их промышленного использования в различных баромембранных процессах: нанофильтрации, мембранной дистилляции, первапорации и газовом транспорте. Данные мембраны могут быть с успехом использованы для решения задач, связанных с транспортом воды, в том числе: обессоливания морской воды, осушения растворителей или газов. Возможность контроля проницаемости мембран с помощью межплоскостного расстояния дополнительно открывает широкие возможности дизайна мембранных материалов на основе оксида графена, а также настройки производительности и селективности мембраны с варьированием внешних условий. Кроме того, способность мембран оксида графена к быстрому транспорту протонов делает их перспективной заменой протон-проводящим мембран  $Nafion$  в традиционных и метанольных топливных элементах.

### **Основные результаты и выводы:**

1. Определены основные корреляции между размером двумерной щели в мембранах оксида графена и их паропроницаемостью при различных парциальных давлениях паров воды и низших спиртов в ретентате и пермеате. Установлено, что межслоевое расстояние незначительно изменяется по глубине мембраны, что свидетельствует о малом градиенте активности пенетранта в толще мембраны. Предложено, что скорость массопереноса молекул воды через селективный слой оксида графена ограничивается теплопереносом на интерфейсах мембраны.
2. Показано, что интеркаляция катионов приводит к существенному изменению межплоскостного расстояния в оксиде графена. Увеличение межплоскостного расстояния и степени разупорядоченности микроструктуры коррелирует с уменьшением поляризуемости катиона и ионной силы контактирующего раствора. Интеркаляция катионов в структуру оксида графена приводит к существенному уменьшению доступного для транспорта молекул пространства. Это в значительной степени уменьшает производительность первапорационного опреснения воды по сравнению с немодифицированной мембраной.
3. Показано, что интеркаляция мембран оксида графена катионами II группы позволяет увеличить селективность мембран в паре  $H_2O/N_2$  до  $10^5$  без падения производительности по парам воды.
4. Установлено, что инкапсуляция мембран с использованием эпоксидных смол приводит к фиксации межплоскостного расстояния. Показано, что межплоскостное расстояние в инкапсулированных мембранах не зависит ни от парциального давления водяных паров, ни

от ионной силы раствора, что обусловлено химической «сшивкой» нанолитов при помощи полиаминов. Показано, что размер и ориентация полиамина играет ключевую роль в размере наноцели инкапсулированной мембраны.

5. Показано, что интеркаляция углеродных наночастиц в структуру оксида графена приводит к увеличению его устойчивости при повышенных перепадах давления, позволяя сохранить проницаемость при избыточном давлении 1 бар по сравнению с немодифицированной мембраной. Показано, что внедрение углеродных наночастиц в структуру оксида графена способствует увеличению производительности мембран в процессе первапорационного опреснения.
6. Продемонстрирована принципиальная возможность селективного транспорта протонов через мембрану на основе электрохимически восстановленного оксида графена. Установлено, что уменьшение межплоскостного расстояния в оксиде графена позволяет повысить селективность в паре  $H^+/H_2O$  до  $\sim 1400$ .

### **Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

**Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of science, Scopus, RSCI:**

1. Tunable Sieving of Ions Using Graphene Oxide: Swelling Peculiarities in Free-Standing and Confined States. *Eliseev A.A., Gurianov K.E., Poyarkov A.A., Komkova M.A., Sadilov I.S., Chumakov A.P., Petukhov D.I.* // Nano Letters, 2023, 23 (21), 9719-9725 (JIF = 9.6 (WoS), доля участия = 40%).
2. Proton transport in electrochemically reduced graphene oxide: Enhancing  $H^+/H_2O$  selectivity. *Chernova E.A., Brotsman V.A., Gurianov K.E., Eliseev Ar. A., Valeev R.G., Kolesnik I.V., Chumakov A.P., Petukhov D.I., Eliseev An.A.* // Carbon, 2023, 213, 118288 (JIF = 10.5 (WoS), доля участия = 30%).
3. Pervaporation desalination with graphene oxide membranes: The influence of cation type and loading. *Gurianov K.E., Eliseev A.A., Brotsman V.A., Poyarkov A.A., Ryzhov I.A., Zotov T.A., Chumakov A.P., Petukhov D.I.* // Desalination, 2023, 547, 116238 (JIF = 8.3 (WoS), доля участия = 60%).
4. Oxidized Carbon-Based Spacers for Pressure-Resistant Graphene Oxide Membranes. *Chernova E.A., Gurianov K.E., Petukhov D.I., Chumakov A.P., Valeev R.G., Brotsman V.A., Garshev A.V., Eliseev A.A.* // Membranes, 2022, 12 (10), 934 (JIF = 3.3 (WoS), доля участия = 40%).
5. Comparative study of transport properties of membranes based on graphene oxide prepared by Brodie and improved Hummers' single methods. *Chernova E.A., Gurianov K.E., Brotsman V.A., Valeev R.G., Kapitanova O.O., Berekchiian M.V., Lukashin A.V.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math., 2023, 14 (2), 272-278 (SJR = 0.22 (Scopus), доля участия = 40%).
6. Ageing of graphene oxide thin films: the dynamics of gas and water vapors permeability in time. *Chernova E.A., Gurianov K.E., Berekchiian M.V., Brotsman V.A., Valeev R.G., Kapitanova O.O., Kirianova A.V., Lukashin A.V.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math., 2022, 13 (4), 468-474 (SJR = 0.22 (Scopus), доля участия = 40%).